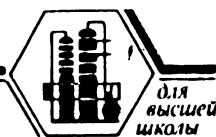




для
высшей
школы

*М. Х. Карпетьянц
С. И. Дракин*

Общая и неорганическая химия



*М. Х. Карапетьянц
С. И. Дракин*

Общая и неорганическая химия

2-е издание, переработанное и дополненное

*Рекомендовано государственным комитетом Российской Федерации
по высшему образованию в качестве учебника для студентов
химико-технологических специальностей высших учебных заведений*



**МОСКВА
"ХИМИЯ"
1993**

ББК 540
К 21
УДК 546 (075.8)

Рецензент: докт. хим. наук, проф. Ю. Н. Кукушкин

Карапетьянц М. Х., Дракин С. И.

К 21 Общая и неорганическая химия. Учебник для вузов. —
2-е изд., перераб. и доп. — М.: Химия, 1993, 592 с.: ил.
ISBN 5—7245—0709—9

Изложены современные представления о строении атомов, молекул, твердых тел и жидкостей и о природе химической связи. Рассмотрены основы термодинамики и кинетики 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.

К $\frac{1701000000-069}{050(01)-93}$ КБ—12—4—93

ББК 540

Учебник для вузов

Михаил Христофорович КАРАПЕТЬЯНЦ
Сергей Иванович ДРАКИН

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Редактор Л. Н. Николаева
Технический редактор Е. Н. Крумштейн
Корректоры М. А. Ивлиева, Л. В. Лазуткина

ИБ № 2803

Сдано в набор 12.09.92. Подписано в печ. 17.08.93.
Формат 60×88/16. Бумага газетная. Гарнитура Пресс-Роман.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 36,26. Усл. кр.-отт. 36,26.
Уч.-изд. л. 48,10. Тираж (допечатка) 8000 экз. Заказ № 1470. С. 69.

Ордена «Знак почета» издательство «Химия».
Москва, Стромынка, 21, корп. 2.

Московская типография № 11
Министерство печати и массовой информации Российской Федерации,
113105, Москва, Нагатинская ул., д. 1

ISBN 5—7245—0709—9

© М.Х. Карапетьянц, С. И. Дракин, 1993

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
ЧАСТЬ ПЕРВАЯ. СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА	7
Глава 1. Строение атома и Периодический закон Д. И. Менделеева	7
1.1. Основные понятия и определения	7
1.2. Атомные спектры. Развитие квантовых представлений в химии	10
1.3. Волновые свойства материальных микрообъектов	18
1.4. Квантово-механическое объяснение строения атома	23
1.5. Периодический закон Д. И. Менделеева	36
1.6. Связь между положением элементов в периодической системе и строением и свойствами атомов	42
Глава 2. Строение молекул и химическая связь	56
2.1. Основные положения теории химического строения веществ	56
2.2. Характеристики химической связи	61
2.3. Физические методы определения структуры молекул	66
2.4. Основные типы химической связи. Полярность связей	71
2.5. Ковалентная связь. Квантово-механическое рассмотрение молекул	79
2.6. Ионная связь	117
2.7. Химическая связь в комплексных соединениях	124
2.8. Водородная связь	140
Глава 3. Строение вещества в конденсированном состоянии	143
3.1. Агрегатные состояния. Межмолекулярное взаимодействие	143
3.2. Кристаллическое состояние	146
3.3. Жидкое и аморфное состояния	166
ЧАСТЬ ВТОРАЯ. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ	172
Глава 4. Элементы химической термодинамики	172
4.1. Закон сохранения энергии	172
4.2. Термохимия	173
4.3. Закон Гесса	175
4.4. Тепловые эффекты различных процессов	180
4.5. Необратимые и обратимые процессы	185
4.6. Энтропия	187
4.7. Энергия Гиббса	194
4.8. Влияние изменения внешних условий на химическое равновесие	212
4.9. Направление окислительно-восстановительных процессов	216
4.10. Электролиз	226
Глава 5. Кинетика химических реакций	229
5.1. Скорость реакций	229
5.2. Влияние концентрации на скорость реакций	231
5.3. Влияние температуры на скорость реакций	234
5.4. Катализ	238
5.5. Цепные реакции	243
Глава 6. Растворы	245
6.1. Общее понятие о растворах и способы выражения состава растворов	245

6.2. Образование растворов	247
6.3. Разбавленные растворы неэлектролитов	256
6.4. Растворы электролитов	262
6.5. Ионные равновесия и обменные реакции в растворах электролитов	265
6.6. Теории кислот и оснований	288
6.7. Физико-химический анализ	305
ЧАСТЬ ТРЕТЬЯ. ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ	315
Глава 7. Химия s- и p-элементов	315
7.1. Подгруппа IA (литий, натрий, калий, рубидий, цезий, франций)	317
7.2. Подгруппа IIA (бериллий, магний, кальций, стронций, барий, радий)	327
7.3. Подгруппа IIIA (бор, алюминий, галлий, индий, таллий)	342
7.4. Подгруппа IVA (углерод, кремний, германий, олово, свинец)	362
7.5. Подгруппа VA (азот, фосфор, мышьяк, сурьма, висмут)	395
7.6. Подгруппа VIA (кислород, сера, селен, теллур, полоний)	430
7.7. Подгруппа VIIA (водород, фтор, хлор, бром, йод, астат)	452
7.8. Подгруппа VIIIA (гелий, неон, аргон, криптон, ксенон, радон)	471
Глава 8. Химия d-элементов	476
8.1. Подгруппа IIIB (скандий, иттрий, лантан, актиний)	482
8.2. Подгруппа IVB (титан, цирконий, гафний, курчатовий)	486
8.3. Подгруппа VБ (ванадий, ниобий, тантал, нильсборий)	497
8.4. Подгруппа VIB (хром, молибден, вольфрам)	507
8.5. Подгруппа VIIB (марганец, технеций, рений)	521
8.6. Подгруппа VIIIB. Семейство железа (железо, кобальт, никель)	529
8.7. Подгруппа VIIIB. Семейство платины (рутений, родий, палладий, осмий, иридий, платина)	544
8.8. Подгруппа IB (медь, серебро, золото)	551
8.9. Подгруппа IIB (цинк, кадмий, ртуть)	561
Глава 9. Химия f-элементов	569
9.1. Лантаноиды	570
9.2. Actinoids	573
<i>Приложение. Электронное строение атомов в основном состоянии</i>	<i>578</i>
Предметный указатель	581

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящая книга – учебное пособие для химико-технологических вузов (второе, переработанное и дополненное издание) написана на основе длительного (около 40 лет) опыта преподавания в Московском химико-технологическом институте имени Д. И. Менделеева общей и неорганической химии (курсов «Принципы химии» и «Неорганическая химия»). Книга состоит из трех частей: строение вещества, теоретические основы химических процессов, химия элементов.

Учение о строении вещества излагается на основе представлений квантовой химии. При изучении теории химических процессов широко используются понятия химической термодинамики, в частности решение вопроса о направлении протекания химических реакций дается на основе анализа значений величин фундаментальных термодинамических характеристик процессов ΔG° , ΔH° и ΔS° . Это нововведение было осуществлено в 1969 г. М. Х. Карапетьянцем и теперь стало обычным в практике преподавания химии.

В третьей части книги систематически описана химия элементов, причем для объяснения свойств веществ и закономерностей химических реакций используется материал первых двух частей. Главное внимание уделено соединениям, имеющим большое практическое значение, 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.

В книге широко представлены корреляционные зависимости для различных физико-химических свойств веществ, получившие название методов сравнительного расчета Карапетьянца. Как показывает длительный опыт преподавания, понятие об этих методах необходимо инженеру-химику для практических расчетов, оно помогает учащимся формированию представления о взаимосвязи свойств различных элементов, углубляет знание Периодического закона Д. И. Менделеева.

Поскольку данный учебный материал преподается в МХТИ уже несколько десятилетий, он отработан и

«устоялся», изменения во втором издании книги по сравнению с первым (1981 г.) сводятся к уточнению некоторых понятий, более совершенному изложению ряда вопросов, освещению новых достижений в химии, некоторому расширению дополнений.

При составлении справочных таблиц и дополнений к разделам использованы данные следующих справочников: Н. Я. Турова. Справочные таблицы по неорганической химии. Л., Химия, 1977; Термодинамические константы веществ; справочник в 10 выпусках под ред. акад. В. П. Глушко, АН СССР, ВИНТИ 1965–1982 г.; Р. А. Лидин, Л. Л. Андреева, В. А. Молочко. Справочник по неорганической химии. М., Химия, 1987.

Автор приносит глубокую благодарность рецензенту профессору Ю. Н. Кукушкину за ценные замечания, которые учтены в данном издании, и доценту, канд. хим. наук В. Б. Соколову (МХТИ) за организационную работу, связанную с переизданием книги.

С. И. Дракин

Часть первая

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

ГЛАВА 1

СТРОЕНИЕ АТОМА И ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

1.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

1. Атомы. *Атомы* – это наименьшие частицы химических элементов, являющиеся носителями их химических свойств. Согласно основополагающим атомным представлениям, разработанным физиками Резерфордом (Англия), Бором (Дания), Шредингером (Австрия), атомы состоят из положительно заряженного ядра и движущихся вокруг него электронов (электронная оболочка)*.

Электрон – элементарная отрицательная частица, носитель наименьшей массы и наименьшего электрического заряда. 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 числу положительного заряда ядра, выраженному в единицах элементарного заряда, поэтому атом в целом 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 элементарных частиц двух видов – протонов и нейтронов. *Протон* – стабильная элементарная положительная частица, представляющая собой ядро атома легкого изотопа водорода ${}^1_1\text{H}$ (см. ниже); его положительный заряд равен по абсолютной величине заряду электрона. *Нейтрон* – элементарная незаряженная частица. Масса протона и нейтрона почти одинакова; она 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

* Существует система, состоящая из позитрона и электрона (элемент позитроний). *Позитрон* – элементарная частица, аналогичная электрону, только имеющая положительный заряд. Известны также различные *мезоатомы*, которые вместо электрона имеют другую элементарную частицу – μ -мезон. Позитроний и мезоатомы малоустойчивы, среднее время их жизни составляет $\approx 10^{-6}$ с.

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

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 $^{12}_6\text{C}$.

Идея о том, что все тела состоят из предельно малых и далее неделимых частиц — атомов, обсуждалась еще в Древней Греции. 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. Д. Дальтон (Англия) использовал представления об атомно-молекулярном строении вещества (в отличие от М. В. Ломоносова он не допускал возможности образования молекул из одинаковых атомов) для объяснения количественных 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 $^{12}_6\text{C}$. Число частиц, содержащееся в одном моле вещества, называют *числом Авогадро*. Физико-химическая константа, соответствующая этому числу, называется *постоянной Авогадро*, ее обозначают N_A . Это — одна из универсальных постоянных, которая не зависит от природы вещества и внешних условий. Измерения показывают, что $N_A \approx 6,022 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$. Значение N_A может быть найдено различными независимыми экспериментальными методами, их в настоящее время известно более 60.

Количество вещества, выраженное в молях, связано с его массой величиной, называемой *молярной массой* вещества. Эта величина есть отношение массы вещества к его количеству, единица молярной массы — кг/моль или г/моль. Молярная масса численно равна относительной атомной массе (для одноатомного простого вещества) или относительной молекулярной массе (для соединения). Например, для кислорода O_2 относительная молекулярная масса и молярная масса соответственно равны 32 и 32 г/моль.

Зная постоянную Авогадро, можно найти абсолютное значение массы любого атома (молекулы) и оценить размеры атомов (молекул). Массу атома (молекулы) m находят делением молярной массы M на постоянную Авогадро, т. е. $m = M/N_A$.

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. Для кристаллических простых веществ за радиус атома принимают половину расстояния между центрами соседних атомов. Эту величину можно найти, зная плотность вещества и постоянную Авогадро.

Если разделить объем, занимаемый одним молем твердого простого вещества V_M (мольный объем), на постоянную Авогадро, то найдем объем v , приходящийся на один атом. Этот атом приближенно можно рассматривать как шар, вписанный в куб объемом v , тогда радиус атома r выразится уравнением

$$r = 1/2 \sqrt[3]{V_M / N_A}. \quad (1.1)$$

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

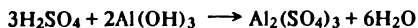
$$r = \sqrt[3]{0,7405 (V_M / N_A) \cdot 3 / (4\pi)}. \quad (1.2)$$

Радиусы атомов имеют значения порядка 100 пм.

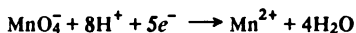
3. Эквивалент. Атомы и молекулы вступают друг с другом в химическое взаимодействие в определенных количественных соотношениях, называемых *стехиометрическими*. Выражающие их коэффициенты в химических уравнениях называют *стехиометрическими коэффициентами*. В основе стехиометрии (раздела химии, изучающего количественные соотношения участвующих в химических реакциях веществ) лежат четыре закона: закон сохранения массы, закон постоянства состава, закон кратных отношений, закон эквивалентов (первые три закона изучают в школьном курсе химии). Согласно закону эквивалентов вещества реагируют и образуются в количествах, пропорциональных их эквивалентам (т. е. в эквивалентных количествах).

Эквивалент — это реальная или условная частица вещества, которая в кислотно-основной реакции эквивалентна одному иону

водорода или в окислительно-восстановительной реакции эквивалентна одному электрону. Например, в кислотно-основной реакции



шести ионам водорода (в трех реагирующих частицах H_2SO_4) соответствуют две частицы $\text{Al}(\text{OH})_3$, следовательно, одному иону водорода эквивалентна одна треть частицы $\text{Al}(\text{OH})_3$, т. е. 1 эквивалент $\text{Al}(\text{OH})_3$ равен $1/3\text{Al}(\text{OH})_3$. В реакции окисления-восстановления с участием перманганат-ионов, происходящей в кислой среде



1 эквивалент MnO_4^- равен $1/5$ этого иона. Числа $1/3$ и $1/5$ (в этих примерах) называют *фактором эквивалентности*, его обозначают $f_{\text{эв}}$.

Единицей количества эквивалента (как любой структурной единицы вещества) является моль. Масса одного эквивалента вещества – *эквивалентная масса* $M_{\text{эв}}$ равна

$$M_{\text{эв}} = f_{\text{эв}}M \quad (M - \text{молярная масса}).$$

Как и молярная масса, эквивалентная масса выражается в кг/моль или г/моль.

Следует иметь в виду, что в различных реакциях одно и то же вещество может иметь разные эквиваленты, но обычно их число невелико.

Использование эквивалента вещества значительно упрощает химические расчеты. В любой последовательности реакций из эквивалента одного вещества всегда образуется один эквивалент любого другого вещества. Поэтому для вычисления выхода продукта нет необходимости записывать уравнения реакций, подбирать стехиометрические коэффициенты, проводить расчет для каждой реакции отдельно.

1.2. АТОМНЫЕ СПЕКТРЫ. РАЗВИТИЕ КВАНТОВЫХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ В ХИМИИ

1. Экспериментальный метод исследования атомов. Экспериментальной основой теории строения атомов служат главным образом данные, полученные при изучении атомных спектров испускания или поглощения излучения, регистрируемые спектральными методами. Эти методы использовали вначале (после их разработки в 1859 г.) для химического исследования атомного (элементного) состава веществ (спектральный анализ), в дальнейшем они были усовершенствованы и теперь являются мощным средством для изучения строения вещества.

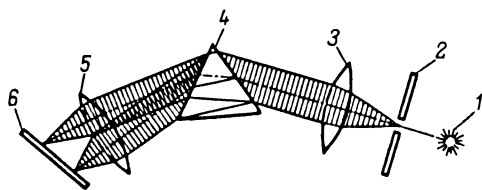


Рис. 1.1. Схема действия спектрографа:

1 – источник света; 2 – входная щель; 3, 5 – оптические линзы; 4 – призма; 6 – фотопластинка

Атомы в возбужденном состоянии способны испускать или поглощать излучение определенных длин волн (или определенных частот), поэтому атомные спектры строго индивидуальны для данного химического элемента.

Атомный (элементный) анализ наиболее часто проводят по спектрам испускания – *эмиссионный спектральный анализ*. Исследуемое вещество вводят в источник излучения, где вещество диссоциирует на атомы, которые переходят в возбужденное состояние. Испускаемое ими излучение разлагается в спектр, для чего его пропускают через призму из стекла или из кварца. Спектр регистрируют на фотографической пластинке или другими способами. Для возбуждения спектра и его регистрации применяют спектральные приборы – спектрографы (рис. 1.1).

Спектры, получаемые разложением испускаемого телами излучения, по виду разделяют на линейчатые, полосатые и непрерывные. Установлено, что линейчатый спектр получается от излучения, испускаемого атомами, а полосатый – молекулами. Применение спектрографов высокой разрешающей способности показывает, что полосы состоят из большого числа линий, расположенных очень близко друг к другу. Атом каждого элемента и молекула индивидуального вещества имеют 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*.

Атомные спектры многих элементов имеют очень сложную структуру. Например, в спектре железа насчитывается свыше пяти тысяч линий. Многие линии в атомных спектрах состоят из нескольких очень близко расположенных линий – *мультиплетов*. Если поместить источник излучения в магнитное поле, то произойдет расщепление одиночных линий – вместо одной линии в

* 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.

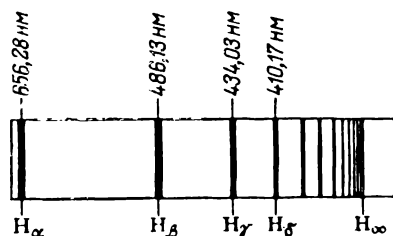
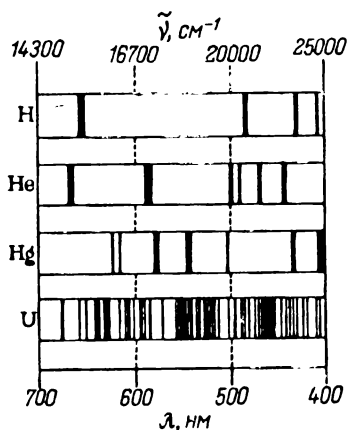


Рис. 1.3. Атомный спектр водорода в видимой и ближней УФ-областях (серия Бальмера)

Рис. 1.2. Атомные спектры некоторых элементов (схематическое изображение).

Толщина спектральных линий на рисунке условно характеризует их интенсивность (в действительности все линии имеют одну и ту же толщину, соответствующую ширине щели спектрографа); во избежание загромождения рисунка приведены только наиболее интенсивные линии

спектре, появится несколько близко расположенных линий (*эффект Зеемана*). Аналогичное явление наблюдается при помещении источника излучения в электрическое поле (*эффект Штарка*).

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

$$\tilde{\nu} = (R/2^2) - (R/n^2), \quad \text{где } R = 109\,678 \text{ см}^{-1}, \quad n = 3, 4, 5, \dots \quad (1.3)$$

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

При изучении спектра водорода в дальней УФ и инфракрасной (ИК) областях было обнаружено еще несколько серий линий, названных по имени исследовавших их ученых *сериями Лаймана* (УФ-область), *Пашена*, *Брэкетта* и *Пфунда* (ИК-область). Оказалось, что волновые числа линий этих серий 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

$$\tilde{\nu} = (R/n_1^2) - (R/n_2^2), \quad (1.4)$$

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). Таким образом, большое число линий, наблюдаемых в спектре водорода, описывается весьма простой зависимостью.

3. Спектры атомов других элементов. Серии линий были обнаружены и в атомных спектрах всех других элементов. 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 (по внешнему виду линий — резкий или «диффузный», т. е. размытый, по способу возбуждения — излучения — дуговой или искровой, по мультиплетности, по характеру расщепления в магнитном и электрическом полях и др.) спектроскописты научились различать эти серии.

В 1889 г. Ридберг (Швеция) обнаружил, что волновые числа линий спектральной серии можно выразить как разности двух функций целых чисел n_1 и n_2 :

$$\tilde{\nu} = T(n_1) - T(n_2), \quad \text{где } n_2 > n_1. \quad (1.5)$$

Числовые значения этих функций называют *спектральными термами*. Для атома водорода, однозарядного иона гелия He^+ , двухзарядного иона Li^{2+} и других частиц, содержащих только один электрон, спектральные термы выражаются формулой (1.6); аналогичной формулой (1.7), только с введением поправки α , описываются спектральные термы атомов других элементов*:

$$T = RZ^2/n^2, \quad (1.6) \quad T = RZ^2/(n + \alpha)^2, \quad (1.7)$$

где $Z=1$ для атома водорода, $Z=2$ для однозарядного иона He^+ , $Z=3$ для двухзарядного иона Li^{2+} и т. д.; α — число, меньшее единицы, которое постоянно для спектральных линий данной серии. Для различных серий поправки α обозначаются буквами *s*, *p*, *d*, *f*. Эти обозначения являются первыми буквами английских названий серий: *sharp* — резкая, *principal* — главная, *diffuse* — диффузная, *fundamental* — основная.

Таким образом, огромное число спектральных линий описывается сравнительно простыми зависимостями, отличительной

* 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 .

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. немецкий физик Планк высказал предположение, ставшее фундаментальным в теории строения атома, а именно: энергия передается колеблющимися в твердом теле атомами не непрерывно, а отдельными неделимыми порциями — *квантами*; энергия кванта лучистой энергии E зависит от частоты излучения ν :

$$E = h\nu, \quad (1.8)$$

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

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 испускать или поглощать кванты света только строго определенной энергии, которая для каждой спектральной линии может быть вычислена по уравнению (1.8).

Испуская квант света, атом переходит из одного энергетического состояния с более высокой энергией E_2 в другое состояние с более низкой энергией E_1 . В соответствии с уравнением (1.8) можно записать

$$h\nu = E_2 - E_1 \quad \text{или} \quad \tilde{\nu} = E_2/(hc) - E_1/(hc), \quad (1.9)$$

где c — скорость света.

Сравнение уравнений (1.5) и (1.9) показывает, что они аналогичны. Отсюда следует, что энергия электронов в атоме связана с термом соотношением

$$E = -hcT. \quad (1.10)$$

Таким образом, спектральные термы характеризуют энергию электронов в атомах. Спектр каждого атома имеет свой набор термов, 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 *квантована*. Отсюда следует, что 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. Это связано с тем, что за состояние с нулевой энергией принимают то, в котором электрон с кинетической энергией, равной нулю, удален от ядра на бесконечно большое расстояние, и по мере приближения электрона к ядру 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) соотношение (1.10) для атома водорода ($Z = 1$) принимает вид

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

Так как энергия электронов в атомах квантована, то говорят, что в атомах существуют определенные *уровни энергии*, или *энергетические уровни* электронов.

Совокупность энергетических уровней в атоме составляет его энергетический спектр. Переходом электрона с одного энергетического уровня на последующий (более высокий или более низкий) объясняется происхождение линий в атомных спектрах испускания или поглощения. Таким образом, дискретному энергетическому спектру атома соответствует его оптический спектр. 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*.

Современные приборы для изучения спектров отличаются высокой точностью. Так, длины волн спектральных линий обычно определяют с точностью порядка 0,0001%, а часто и значительно более высокой. Атомные спектры химических

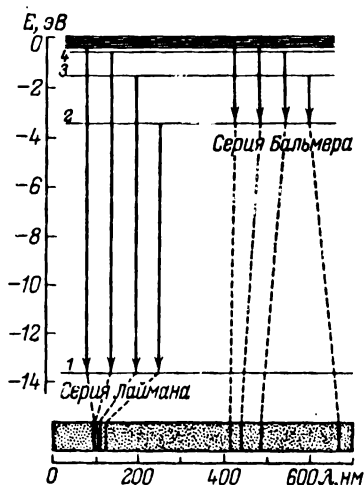


Рис. 1.4. Энергетические уровни электрона в атоме водорода

* При рассмотрении электронных процессов в атомах и молекулах удобной единицей энергии является электронвольт (эВ) — энергия, приобретаемая электроном при ускорении в электрическом поле на участке с разностью потенциалов в 1 В; $1 \text{ эВ} \approx 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$.

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. Развитие представлений о строении атома. Английский физик Резерфорд, установивший наличие у атомов ядра, предложил (1911 г.) *планетарную модель атома* — электроны вращаются вокруг ядра так же, как планеты 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. датский физик Бор предположил, что электрон в атоме может двигаться без излучения энергии по *стационарным орбитам*. Согласно Бору, момент импульса электрона, обусловленный его движением по круговой орбите, равен

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

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

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

$$m_e v r = n\hbar. \quad (1.12a)$$

Исходя из указанного выше предположения (постулата), Бор разработал теорию строения атома водорода, используя уравнения классической механики и электростатики. Приравнявая центростремительную силу, действующую на электрон, к силе притяжения его к ядру, можно записать

$$m_e v^2 / r = k e^2 / r^2, \quad (1.13)$$

где $k = 1/(4\pi\epsilon_0)$; ϵ_0 — абсолютная диэлектрическая проницаемость вакуума; $\epsilon_0 = 10^7/(4\pi c^2) = 8,854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м; в СГСЭ системе единиц $k = 1$.

Решая систему уравнений (1.12a) и (1.13), получаем выражение для скорости движения электрона по стационарной орбите

$$v = k e^2 / (n\hbar) \quad (1.14)$$

и радиуса орбиты

$$r = n^2 \hbar^2 / (k m_e e^2), \quad (1.15), \text{ откуда } r = 52,9 n^2 \text{ (в пм)}$$

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 уравнения кинетической T и потенциальной U энергии

$$T = mv^2/2, \quad (1.16) \quad U = -ke^2/r, \quad (1.17)$$

и подставляя выражения v и r [(1.14.) и (1.15)], получаем уравнение для полной энергии электрона $E = T + U$:

$$E = -k^2 m_e e^4 / (2n^2 \hbar^2). \quad (1.18)$$

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

$$R = 2\pi^2 k^2 m_e e^4 / (ch^3), \quad (1.19)$$

которое дает значение, очень близкое к найденному из опыта ($R = 109\,737 \text{ см}^{-1}$). Полное совпадение рассчитанного по теории Бора значения R с экспериментальным ($R = 109\,678 \text{ см}^{-1}$), см. разд. 1.2, 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^* , равная

$$m_e^* = m_e / (1 + m_e/M), \quad (1.20)$$

где M — масса ядра.

Последующим развитием теории Бора явилась теория строения многоэлектронных атомов, разработанная (1916–1925 гг.) Зоммерфельдом (Германия). Ученым 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. Вместе с тем теория Бора–Зоммерфельда имеет ряд неустраняемых недостатков, что обусловило необходимость ее замены более совершенными представлениями. Главные недостатки теории Бора–Зоммерфельда таковы.

1. Теория является «гибридом» несовместимых теоретических положений, с одной стороны — уравнений классической механики и электростатики, с другой — не вытекающих из них правил квантования.

2. Расчет ряда спектральных характеристик, в частности интенсивности спектральных линий и их мультиплетности, по этой теории дает результаты, не совпадающие с опытом.

3. Энергия электронов в многоэлектронных атомах, рассчитанная по этой теории, также не соответствует экспери-

ментальным данным (даже для такой простейшей системы, как атом гелия).

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 МИКРООБЪЕКТОВ

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 атомов 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 явлений интерференции и дифракции света было экспериментально доказано, что свет представляет собой электромагнитные волны. Возникновение в определенных условиях явлений интерференции и дифракции – характерная особенность любого волнового процесса. Однако в XX в. стали известны многочисленные явления, свидетельствующие о том, что свет представляет собой поток материальных частиц. На основе представлений Планка о передаче лучистой энергии квантами Эйнштейн предложил гипотезу о *световых квантах*, названных *фотонами*. Корпускулярные свойства света особенно отчетливо проявляются в явлении фотоэффекта.

Фотоэффектом называется испускание электронов металлами и полупроводниками под действием света. Согласно волновой теории света энергия E вылетающих электронов (фотоэлектронов) должна быть пропорциональна освещенности. Однако опыт показывает, что энергия E от освещенности не зависит. Оказалось, что максимальная энергия фотоэлектронов $E_{\text{макс}}$ выражается следующим уравнением (*соотношение Эйнштейна*):

$$E_{\text{макс}} = h\nu - A, \quad (1.21)$$

где A – работа выхода электрона из вещества.

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

Приравняв энергию фотона $h\nu$ к полному запасу энергии фотона mc^2 и принимая во внимание, что $\nu = c/\lambda$, получаем соотношение, связывающее длину волны излучения λ с массой m и скоростью фотона c :

$$\lambda = h/(mc). \quad (1.22)$$

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 подчиняется особым законам, в которых сочетаются как корпускулярные, так и волновые характеристики.

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

$$\lambda = h/(mv), \quad (1.23)$$

где m и v — масса и скорость частицы.

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

Предположение де Бройля в дальнейшем подтвердилось. Было обнаружено явление *дифракции 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 можно использовать 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. Прибор для наблюдения этого явления — электронограф — стал обычным прибором в физико-химических лабораториях. Для структурных исследований применяется также *дифракция нейтронов*. Изучена дифракция атомов гелия, молекул водорода и других частиц. Таким образом, двойственная корпускулярно-волновая природа микробъектов является надежно установленным фактом.

Для макрообъектов значения λ , вычисленные по (1.23), исчезающе малы. Так, для частицы массой 1 г, движущейся со

скоростью 1 см/с , $\lambda = 6,6 \cdot 10^{-27} \text{ см}$. Волновые свойства макрообъектов никак не проявляются. Если длина волны излучения значительно меньше радиусов атомов (10^{-8} см), то невозможно построить дифракционную решетку, позволяющую обнаружить волновую природу частицы. Иное дело – микрочастицы, для них длина волны соизмерима с атомными радиусами. Так, для электрона, ускоренного в электрическом поле с потенциалом в 1 В ($v = 5,93 \cdot 10^7 \text{ см/с}$), $\lambda = 1,23 \cdot 10^{-7} \text{ см}$.

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

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

Уравнение де Бройля позволяет предсказывать результаты дифракции потока микрочастиц, обладающих постоянной кинетической энергией, когда скорость частиц, а следовательно, и длина волны де Бройля постоянны. Однако в атомах и молекулах потенциальная (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 теорию, описывающую движение микрочастиц. Эта теория получила название *квантовой механики*. Механику, основанную на законах Ньютона и применимую к движению макрообъектов, стали называть *классической механикой*.

В отличие от теории строения атомов 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 *волновым 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 получе-

но Шредингером на основании анализа аналогии между закономерностями классической механики и оптики.

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

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

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

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

$$\hat{H}\psi = E\psi. \quad (1.25)$$

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, если речь идет об электроны, *электронной плотностью* **.

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

Из уравнения Шредингера находят полную энергию системы E и зависимость функции ψ (и ψ^2) от координат, т. е. распределение вероятности пребывания частицы в пространстве, в частности распределение электронной плотности в атоме. Решение уравнения Шредингера для атомов и молекул всегда приводит к определенному набору дозволённых значений энергии электронов 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 лю-

* Уравнение (1.24) применимо только в тех случаях, когда состояние системы не изменяется с течением времени, т. е. это уравнение 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 $(\psi\psi^*)^{1/2}$ называется модулем волновой функции и обозначается $|\psi|$. Таким образом, вероятность нахождения частицы в объеме dv в общем случае равна $|\psi|^2 dv$.

бые определяемые экспериментально характеристики квантовой системы.

На первый взгляд может показаться странным, что из одного уравнения (1.24) в принципе можно получить полную информацию о всех свойствах самых разнообразных атомов и молекул. Но это становится понятным, если учесть, что по существу 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. Для расчета более сложных квантовых систем применяют приближенные методы расчета с помощью ЭВМ.

Понятия квантовой механики резко отличаются 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. Вместе с тем 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* (или *принцип неопределенностей*), установленное Гейзенбергом в 1927 г. Согласно этому соотношению невозможно точно определить местоположение частицы и ее импульс $p = mv$ в данный момент времени. 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:

$$\Delta x \Delta p_x \geq \hbar, \quad (1.26) \quad \text{или} \quad \Delta x \Delta v_x \geq \hbar/m, \quad (1.27)$$

где Δx — неопределенность положения частицы, т. е. неопределенность 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 значении координаты и импульса чрезвычайно малы (обусловленные ими эффекты не могут быть обнаружены никакими приборами). При описании движения макрообъектов следует рассматривать их точную траекторию и пользоваться законами классической механики.

1.4. КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКОЕ ОБЪЯСНЕНИЕ СТРОЕНИЯ АТОМА

1. Строение атома водорода. Атом водорода имеет наиболее простое строение: один электрон движется в поле ядра. Для такой системы функция потенциальной энергии, входящая в уравнение Шредингера, имеет вид:

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

где r – расстояние от ядра.

При решении уравнения Шредингера в данном случае используются полярной системой координат в пространстве, 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 уравнения Шредингера в полярной системе координат получают волновую функцию ψ в виде произведения трех функций, каждая из которых содержит только одну переменную:

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi). \quad (1.29)$$

Выражение $R(r)$ называется *радиальной составляющей* волновой функции, произведение $\Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi)$ – ее *угловой составляющей*.

Наличие трех степеней свободы движения электрона приводит к тому, что в решении уравнения Шредингера проявляются 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

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

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

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, 3, 4, \dots, \infty, \\ l &= 0, 1, 2, 3, \dots, (n-1), \\ m_l &= 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l. \end{aligned} \quad (1.31)$$

Далее будет указано, что квантовые числа n , l и m_l характеризуют состоя-

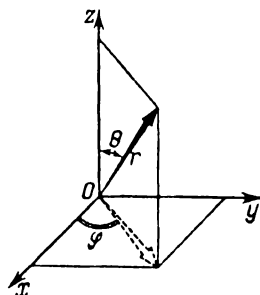


Рис. 1.5. Полярная система координат.

Пунктирная стрелка показывает проекцию радиуса-вектора на плоскость xy

ние 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.

На оси ординат отложены значения вероятности пребывания электрона в атоме, заданные выражением $4\pi r^2 R^2(r)$, которое объясняется следующим образом. Как указано выше, вероятность пребывания электрона в элементе объема dv пропорциональна квадрату волновой функции ψ^2 , а следовательно, и квадрату ее радиальной составляющей $R^2(r)$. Введение множителя $4\pi r^2$ вызвано тем, что при рассмотрении задачи в полярной системе координат элемент объема dv можно представить как объем шарового слоя толщиной dr , т. е. $dv = 4\pi r^2 dr$. 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 квадратом волновой функции ψ^2 . В настоящее время вместо выражения «орбита» пользуются термином *орбиталь*, который обозначает отвечающее законам квантовой механики распределение вероятности пребывания электрона в пространстве, определяемое ψ -функцией. Волновую функцию, характеризующую орбиталь, часто для краткости также называют орбиталью.

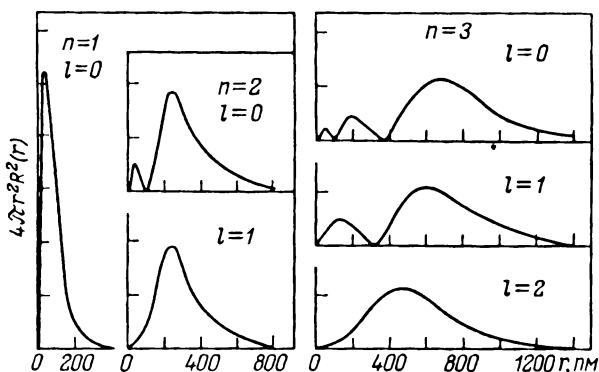


Рис. 1.6. Функции радиального распределения вероятности пребывания электрона для различных состояний атома водорода

Принята специальная система обозначения орбиталей, по которой орбитали обозначают строчными латинскими буквами, соответствующими определенным значениям квантового числа l :

l	0	1	2	3	4	5
Орбиталь	s	p	d	f	g	h

(Первые четыре буквы совпадают с обозначением спектральных термов, см. разд. 1.2.) Состояние электрона в атоме записывают в виде выражений, в которых квантовое число n указывают цифрами, а число l — строчными буквами $s, p, d, \dots$ Например, запись $1s$ следует понимать как состояние электрона, для которого $n=1$ и $l=0$; запись $2p$ — состояние электрона, для которого $n=2$ и $l=1$ и т. д. Число электронов в атоме с данными значениями n и l указывается в верхнем индексе при букве, обозначающей орбиталь. Так, запись $2s^2$ (читается «два эс два») показывает, что в атоме есть два электрона с $n=2$ и $l=0$.

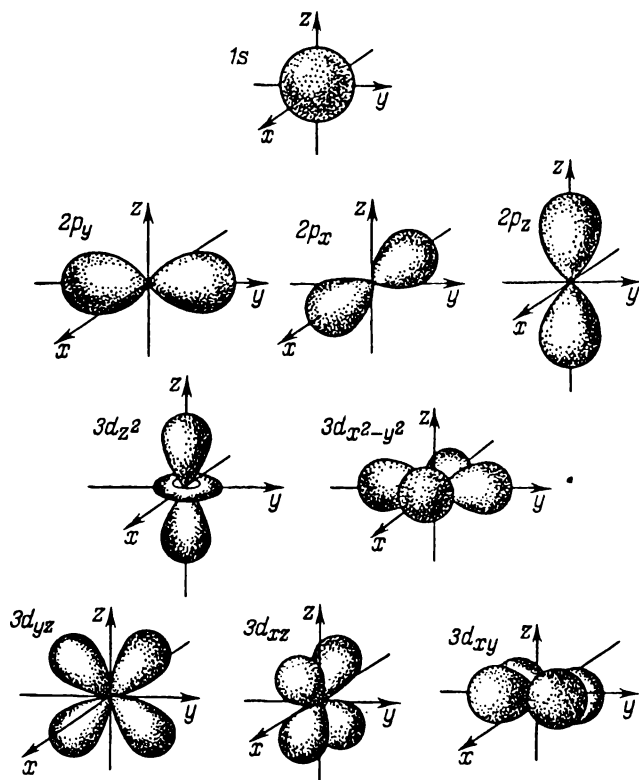


Рис. 1.7. Формы электронных облаков для различных состояний электронов в атомах (полярные диаграммы ψ^2)

Форму электронного облака определяет угловая составляющая волновой функции $\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$. Для ее изображения часто используются *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 орбиталей. Около фигур на рис. 1.7 указаны обозначения соответствующих орбиталей: $1s$, $2p_x$, $3d_{z^2}$ и другие; нижние индексы в этих обозначениях характеризуют расположение орбитали в пространстве, а для 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 орбитали, изобразив граничную поверхность, внутри которой находится большая часть электронного облака (95%). Если требуется показать на рисунке точное значение волновой функции, то пользуются контурными диаграммами, на которых точки, соответствующие одинаковым значениям волновой функции ψ (или ψ^2), соединяют линиями, около этих линий указывают определенные значения ψ (или ψ^2).

Рис. 1.8 иллюстрирует разные способы изображения $2p_z$ -орбитали атома водорода. Несмотря на то что представленные фигуры имеют различную форму, они обладают одинаковой симметрией, характерной для p_z -орбитали. Форма орбиталей важна для понимания особенностей химической связи.

2. Квантовые числа электронов в атомах. Квантовые числа очень важны для понимания свойств веществ и природы химической связи, поэтому следует рассмотреть их физический смысл.

Квантовые числа n , l и m определяют геометрические особенности орбитали. 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 и $\psi^2 = 0$, 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

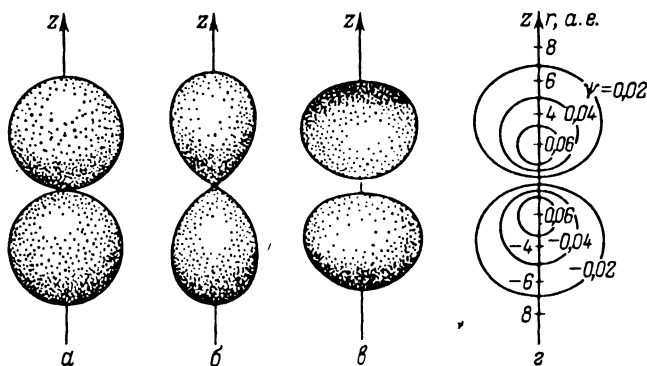


Рис. 1.8. Изображение $2p_z$ -орбитали:

a – полярная диаграмма ψ ; b – полярная диаграмма ψ^2 ; c – контурная поверхность ψ ; z – контурная диаграмма в атомной системе единиц (в этой системе единицами заряда и длины являются заряд электрона и радиус первой борховской орбиты a_0)

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 представляют собой сферы, центр которых совпадает с ядром атома, вторые – это плоские или конические поверхности. Наличие сферических узловых поверхностей проявляется в радиальной составляющей волновой функции, а именно на определенных расстояниях от ядра функция ψ равна нулю, это хорошо видно из рис. 1.6.

Квантовое число l показывает, сколько узловых поверхностей орбитали проходит через атомное ядро. Как указано выше, 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, в различных состояниях электрона. Если сравнить этот рисунок с рис. 1.7, видно, что «лепестки» орбиталей располагаются между узловыми поверхностями.

Таким образом, квантовое число 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.

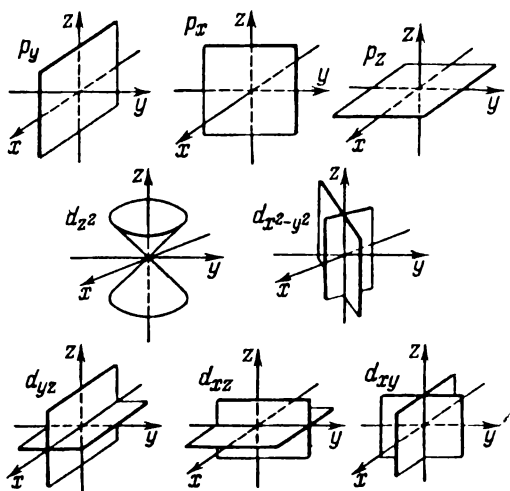


Рис. 1.9. Расположение узловых поверхностей для различных состояний электрона

Квантовое число m_l определяет расположение орбитали в пространстве. Оно показывает, сколько узловых поверхностей пересекает 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 различна. Зная распределение электронной плотности в атоме, можно вычислить среднее расстояние электрона от ядра $r_{\text{ср}}$, которое характеризует размер орбитали. Величина $r_{\text{ср}}$ определяется значениями квантовых чисел n и l . Для электрона в атоме водорода и в водородоподобных ионах (He^+ , Li^{2+} , ...) расстояние $r_{\text{ср}}$ выражается соотношением

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

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

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

Следует отметить, что максимум функции радиального распределения вероятности нахождения электронов в атоме водорода для $1s$, $2p$, $3d$, $4f$ и т. д. состояний отвечает расстоянию r от ядра, равному радиусу соответствующей боровской орбиты (см. разд. 1.6).

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

$$E = -k^2 m_e e^4 / (2n^2 \hbar^2). \quad (1.33)$$

где k , m_e , e , $\hbar$ — см. уравнение (1.18).

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.

Число n определяет основную характеристику электрона в атоме водорода — его энергию, поэтому оно называется *главным квантовым числом*. Квантовое число l называют *орбитальным*, оно определяет орбитальный момент импульса электрона M :

$$M = \hbar \sqrt{l(l+1)}. \quad (1.34)$$

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

$$M_z = \hbar m_l. \quad (1.35)$$

Величина m_l называется *магнитным квантовым числом*, так как от нее 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. Экспериментально установлено, что электрон имеет еще одно 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. 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 теории строения атома введено *спиновое квантовое число* m_s , которое может иметь только два значения: $+1/2$ и $-1/2$, т. е. отличается на единицу, как и остальные квантовые числа. Учет

спина волновой функции может быть осуществлен введением множителя в выражение, получаемое из уравнения Шредингера.

Таким образом, 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 электронов в атоме водорода определяется величиной n и не зависит от остальных квантовых чисел, то, очевидно, может быть несколько состояний электрона с одинаковой энергией. Такие 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 числами m_l или m_s , по-разному взаимодействует 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 таких атомах зависит от заряда ядра Z , в этом случае в числитель уравнения (1.33) вместо множителя e^4 вводят множитель $e^4 Z^2$.

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 , которые могут принимать те же значения, что и у атома водорода.

В многоэлектронных атомах электрон движется в поле не только ядра, но и других электронов. Влияние этого фактора приводит к тому, что энергии электронов, обладающих одинаковым главным квантовым числом n , но разными орбитальными квантовыми числами l становятся различными (причины этого явления обсуждены в разд. 1.6). Следовательно, 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 электрона от l тем более значительна (по сравнению с зависимостью от n), чем больше электронов содержит атом.

Энергетические уровни в многоэлектронных атомах описываются следующей общей 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:

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

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

На рис. 1.10 представлена схема, показывающая относительное расположение энергетических уровней в многоэлектронных атомах. Эта схема приближительна, она справедлива для первых двадцати элементов в периодической системе Д. И. Менделеева; энергия уровней изменяется при переходе от одних атомов к другим.

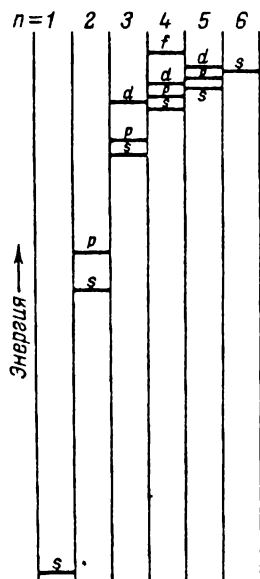
Состояние электронов в многоэлектронных атомах всегда отвечает квантово-механическому закону, сформулированному Паули (*принцип Паули*). Согласно этому принципу в атомной или молекулярной системе не может быть двух электронов, у которых все четыре квантовых числа были бы одинаковыми. Принцип (запрет) Паули ограничивает число электронов в атоме, имеющих определенные значения 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 с одинаковым значением n , которое определяет среднее расстояние электрона от ядра, составляет *энергетический уровень* (электронный слой). Энергетические уровни обозначают прописными латинскими буквами:

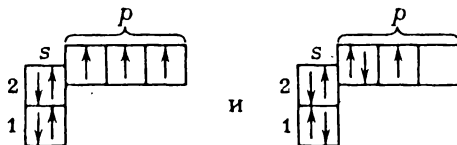
n	1	2	3	4	5	6	7
Обозначение уровня	K	L	M	N	O	P	Q

Электроны с одинаковыми значениями n и l составляют энергетический подуровень (*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 на s -подуровне могут быть только два электрона (с противоположными спинами), то уже на p -подуровне их число может достигать шести. Поэтому возникает вопрос, каким образом ориентированы спины электронов. Так, для атома азота (электронная конфигурация $1s^2 2s^2 2p^3$, два электрона на первом уровне, пять — на втором) возможны два следующих варианта



электронного строения:



Каждому квадрату (называемому *квантовой ячейкой*) соответствует определенная орбиталь*. В первой схеме все p -электроны имеют разные значения m_l , во второй — у двух p -электронов они одинаковы. Квантовая механика и анализ атомных спектров показывают, что заполнение орбиталей, отвечающее низшему энергетическому состоянию атома, происходит следующим образом. При заполнении подуровня электроны сначала располагаются по орбиталям, отвечающим различным значениям магнитного квантового числа, и только после того как все орбитали подуровня однократно заполнены, в орбиталях появляется по два электрона с противоположно направленными спинами**. Иными словами, заполнение энергетических подуровней 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 атомных спектров. Если атом не подвергается никаким внешним воздействиям, то его электроны находятся в состояниях с минимальной энергией. Состояние атомов с минимальной энергией называется *основным состоянием*. При сообщении атому энергии (в результате столкновения с другим атомом, поглощения кванта света, электронного удара и др.) 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 низкий энергетический уровень и атом снова переходит в основное состояние. Если между низшим уровнем энергии и тем уровнем, на котором находится электрон, имеются промежуточные уровни, то указанный переход может совершаться в несколько этапов.

Как уже указывалось в разд. 1.2, при переходе электрона с более высокого энергетического уровня на более низкий излу-

* Квантовые ячейки изображены со сдвигом по вертикали, чтобы наглядно показать возрастание энергии 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.

чается квант света, частота которого определяется разностью энергий уровней, см. уравнение (1.9). 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 основное.

Переходы электронов, принадлежащих к внутренним слоям, вызывают *рентгеновское излучение*, длина волн которого значительно меньше, чем длина волн видимого света. Это обусловлено тем, что внутренние электроны более прочно связаны с атомным ядром, поэтому их переходы сопряжены с большими энергетическими изменениями, что согласно уравнению (1.9) приводит к излучению высокой частоты и, следовательно, малой длины волны. Рентгеновские спектры состоят из небольшого числа линий; их частоты закономерно изменяются с увеличением заряда ядра при переходе от одного элемента к другому (см. разд. 1.5).

Переходы внешних электронов в атомах сопряжены с меньшими энергетическими изменениями и обуславливают излучение в видимой и УФ-областях.

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

Определение электронного строения по спектральным данным во многих случаях очень сложно. Для этого необходимо установить принадлежность линий в спектре к тем или иным сериям и, используя правила квантовой механики, выяснить, каким переходом обусловлено появление каждой из спектральных линий. Учитывая огромное число линий в спектрах, можно понять трудность этой задачи. В результате кропотливой работы многих исследователей установлено электронное строение атомов большинства элементов (см. Приложение). Значительную роль в систематизации и расшифровке атомных спектров сыграл Периодический закон Д. И. Менделеева.

Энергетические уровни и распределение электронной плотности в многоэлектронных атомах в принципе могут быть рассчитаны теоретически методами квантовой механики.

5. 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 атомом. Важной характеристикой атома, количественно определяющей его способность отдавать электрон, является *энергия ионизации* —

энергия, которую необходимо затратить для отрыва электрона от атома, находящегося в основном состоянии. Это понятие применимо и к молекулам. Энергию ионизации обычно выражают в электронвольтах ($1 \text{ эВ} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$). Так же как и энергетические уровни электронов в атомах, энергию ионизации 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 атома необходимо затратить ту же энергию. Таким образом, энергия ионизации может быть вычислена по уравнению (1.8) из частоты, соответствующей коротковолновой границе указанной серии. (Терм, отвечающий наиболее низкому энергетическому уровню, называют *основным*.) Энергию ионизации можно определить и другими способами.

Многоэлектронные атомы имеют несколько энергий ионизации $I_1, I_2, \dots$, соответствующих отрыву первого, второго и т. д. электронов, при этом всегда $I_1 < I_2 < I_3 < \dots$, так как с увеличением числа отрываемых электронов растет заряд образующегося положительного иона, который сильнее притягивает электрон.

В табл. 1.1 приведены значения энергий ионизации некоторых атомов. Наименьшее значение энергии ионизации (I_1) имеют щелочные металлы. У элементов при переходе от одного значения I к другому часто наблюдается резкое изменение энергии. Так, для атома бора отрыв 4-го и 5-го электронов требует примерно десятикратной (по сравнению с 1-, 2- и 3-м электронами) затраты энергии. В табл. 1.1 указанные скачки отмечены ступенчатыми линиями. Данная закономерность непосредственно свидетельствует о группировке электронов в слои.

Поле ядра атома, удерживающее электроны, притягивает также и свободный электрон, если он окажется вблизи атома. Вместе с тем этот электрон испытывает и отталкивание со стороны электронов атома. Теоретический расчет и экспериментальные данные показывают, что для многих атомов энергия притяжения свободного электрона к ядру превышает энергию его отталкивания от электронных оболочек. Атомы могут присоединять электрон, образуя устойчивый отрицательный однозарядный ион. Энергия, выделяющаяся при добавлении электрона к нейтральному атому, который в результате переходит в однозарядный отрицательный ион, называется *сродством атома к электрону*. Эту величину можно трактовать как взятую с тем же знаком энергию отрыва электрона от отрицательного однозарядного иона. Подобно энергии ионизации сродство к электрону обычно выражают в электронвольтах.

Квантово-механические расчеты показывают, что энергия

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

отталкивания, вызванная присоединением двух и более электронов к атому, всегда больше энергии притяжения, т. е. сродство атома к двум и более электронам всегда — отрицательная величина. Поэтому одноатомные многозарядные отрицательные ионы (O^{2-} , S^{2-} , N^{3-} и др.) в свободном состоянии существовать не могут. Как показано далее, 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 точно определено не для всех атомов. В табл. 1.2 приведены значения сродства к электрону E для атомов некоторых элементов. Максимальным сродством к электрону обладают атомы галогенов.

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	1,268	Na	0,546	S	2,077
He	0	N	-0,07	Mg	0	Cl	3,615
Li	0,620	O	1,46	Al	0,46	Br	3,364
Be	0	F	3,398	Si	1,385	I	3,061
B	0,28	Ne	0	P	0,074	Se	2,020

1.5. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

1. Периодический закон; периодичность свойств элементов. Периодический закон был открыт Д. И. Менделеевым в 1869 г. Ученый сформулировал этот закон так: «Свойства простых тел*, также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины атомных весов элементов».

Выражением Периодического закона является периодическая система элементов.

Детальное изучение строения атомов показало, что периодичность свойств элементов обусловлена точнее не атомной массой, а электронным строением атомов. Электронное строение атома в основном (невозбужденном) состоянии определяется числом электронов в атоме, которое равно положительному заряду ядра. Таким образом, заряд ядра является характеристикой, определяющей электронное строение атомов, а следовательно, и свойства элементов. Поэтому в современной формулировке Периодический закон звучит так: 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 равен заряду ядра атома (выраженному в единицах элементарного электрического заряда).

Как правило, возрастание заряда ядра (увеличение в нем числа протонов) сопровождается увеличением среднего значения масс изотопов, образующих элемент, т. е. атомной массы элемента. Благодаря этому факту Д. И. Менделееву удалось составить таблицу, расположив элементы в порядке возрастания их атомных масс. Исключение составляют четыре пары элементов: Ag и K, Co и Ni, Te и I, Th и Pa; первый элемент каждой пары имеет немного большую атомную массу, чем второй, хотя заряд ядра атома у него меньше. Д. И. Менделеев расположил Ag, K, Co, Ni, Te и I в таблице не в порядке возрастания атомных весов (современная формулировка Периодического закона устранила это кажущееся несоответствие)**.

Периодический закон указывает на периодический характер зависимости свойств элементов от заряда ядра атомов. На

* Простым телом (теперь говорят «простое вещество», или «элементное вещество») является вещество, состоящее из атомов одного элемента. Примеры таких веществ: металлический натрий, алмаз, графит, аргон.

** 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% $^{40}_{18}\text{Ar}$; калий, состоящий из изотопов с массовыми числами 39, 40 и 41, содержит 93% $^{39}_{19}\text{K}$. У кобальта известен один стабильный изотоп $^{59}_{27}\text{Co}$, у никеля преобладает изотоп $^{58}_{28}\text{Ni}$.

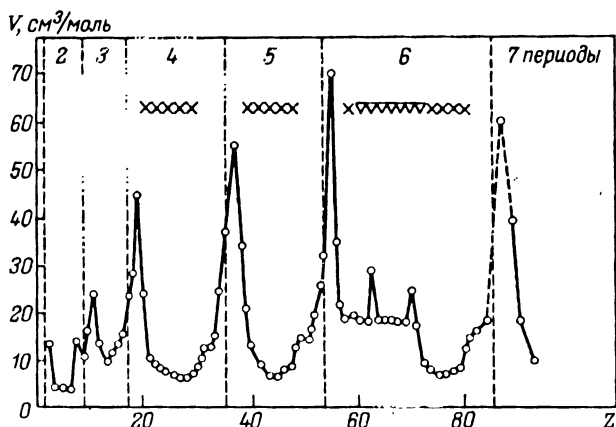


Рис. 1.11. Зависимость атомного объема простых веществ от порядкового номера элемента (x – элементы побочных подгрупп, ∇ – лантаноиды)

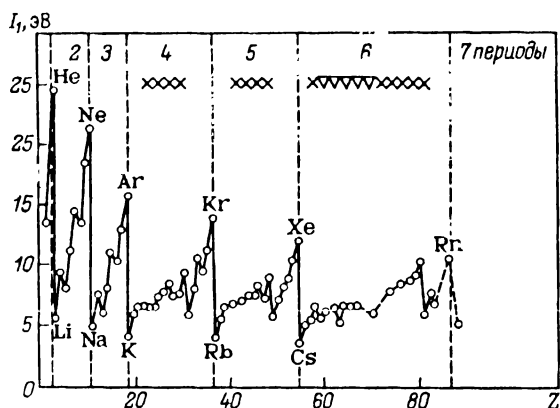


Рис. 1.12. Зависимость первой энергии ионизации от порядкового номера элемента (x – элементы побочных подгрупп, ∇ – лантаноиды)

рис. 1.11 и 1.12 показаны зависимости атомных объемов* и первых энергий ионизации атомов от порядкового номера элементов (т. е. от заряда атомного ядра). Эти зависимости выражаются кривыми, имеющими ряд максимумов и минимумов. Аналогичный характер имеет подобная зависимость и для многих

* Атомным объемом называется объем, занимаемый одним моле простым вещества.

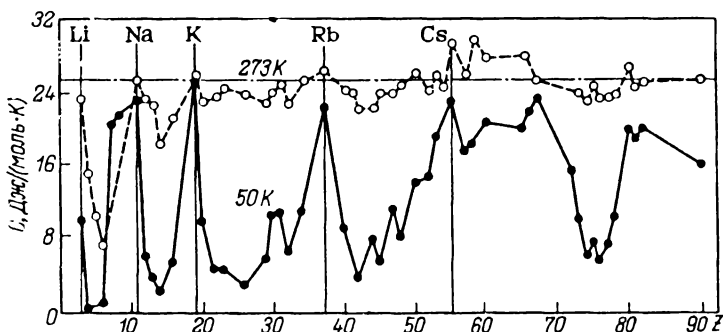


Рис. 1.13. Зависимость атомной теплоемкости от порядкового номера элемента

других свойств (коэффициент сжимаемости, коэффициент расширения, температуры плавления и кипения, радиусы ионов и т. д.).

Свойств, которые не подчиняются периодической зависимости от порядкового номера элементов, очень мало. На первый взгляд, к неперiodическим свойствам можно отнести удельную теплоемкость простых веществ.

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

$$C = cA \approx 26 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}). \quad (1.36)$$

Это правило раньше использовали для нахождения значений атомных масс. Правило показывает, что с ростом атомной массы удельная теплоемкость плавно уменьшается. Таким образом, данное свойство как будто бы не обнаруживает периодичности. Справедливость этого правила иллюстрирует зависимость на рис. 1.13: если исключить экспериментальные точки для самых легких элементов, то остальные точки на графике для 273 К действительно группируются вокруг одной горизонтали (пунктирная кривая); эти точки близки к значению 26 Дж/(моль · К). Однако расположение на том же графике точек для 50 К выявляет периодичность изменения теплоемкости. Поэтому точнее следует считать, что кривая для 273 К на рис. 1.13 указывает не на зависимость, выраженную уравнением (1.36), а на «сглаживание» периодичности при повышении температуры.

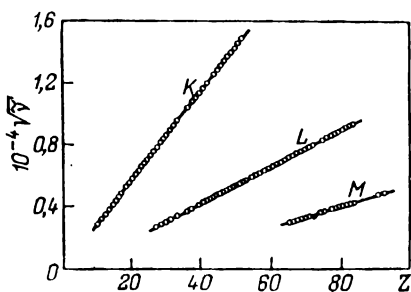
Неперiodическим свойством можно считать частоту линий рентгеновского спектра. Эта величина плавно возрастает с

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

увеличением порядкового номера элемента в соответствии с уравнением

$$\sqrt{\tilde{\nu}} = A(Z - b), \quad (1.37)$$

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 (1.37) иллюстрирует рис. 1.14. Эта закономерность была установлена экспериментально в 1913 г. физиком Мозли (Англия). Работа Мозли позволила доказать, что заряд ядра атома численно равен порядковому номеру элемента, и подтвердила правильность расположения элементов в периодической системе. Уравнение Мозли позволяет определять экспериментально порядковые номера элементов.

Уравнение (1.37) может быть получено теоретически. Как указано выше, рентгеновский спектр обусловлен переходами электронов на внутренних оболочках атома. Для атомов и ионов с одним электроном спектральный терм выражается соотношением (1.6). Применим это соотношение к электрону, расположенному 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 (1.6) для терма приобретает вид

$$T = R[(Z - b)^2/n^2], \text{ откуда } \tilde{\nu} = T(n_1) - T(n_2) = (Z - b)^2 R[(1/n_1^2) - (1/n_2^2)]. \quad (1.38)$$

Если рассматривать переходы электронов между одними и теми же энергетическими уровнями в разных атомах, то величина $R[(1/n_1^2) - (1/n_2^2)]$ будет постоянной; ее можно обозначить A^2 . Тогда получим уравнение, тождественное формуле Мозли (1.37).

2. Структура периодической системы элементов. Предложены сотни различных вариантов периодической системы элементов, однако широкое применение получили варианты, весьма близкие к таблице, составленной Д. И. Менделеевым.

Периодическая система элементов Д. И. Менделеева состоит из семи периодов, которые представляют собой горизонтальные последовательности элементов, расположенные по возрастанию заряда их атомного ядра. 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. В настоящее время обычно принимают короткопериодный вариант, в котором периоды 1, 2 и 3 содержат по одному ряду элементов, а периоды 4, 5 и 6 имеют по два ряда. Пользуются также длиннопериодным вариантом, в котором все периоды состоят из одного ряда и начала и конца периодов расположены одинаково.

Каждый период (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. При этом переход от металла к неметаллу в периодах сопровождается постепенным ослаблением свойств, присущих металлам, и усилением свойств, характерных для неметаллов. Благородные газы отделяют 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. Далее будет показано, 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 четвертого периода (Ca) расположены 10 *переходных элементов* (декада Sc–Zn), за которыми находятся остальные 6 основных элементов периода (Ga–Kr). Аналогично построен пятый период.

Следующие два периода (шестой и седьмой) имеют двойные вставки элементов. Вслед за вторым элементом шестого периода (Ba) расположена вставная декада (переходные элементы La–Hg), причем после первого переходного элемента La в нее в свою очередь вставлено 14 элементов – *лантаноидов** (Ce–Lu). После Hg располагаются остальные 6 основных элементов шестого периода (Tl–Rn).

Аналогично построен и незавершенный седьмой период. В нем за первым элементом вставной декады (Ac) следуют 14 элемен-

* По соображениям удобства ряды лантаноидов и актиноидов записывают отдельно в низу таблицы (в короткопериодном варианте).

тов – *актиноидов* (Th – Lr). В последнее время La и Ac стали причислять соответственно к лантаноидам и актиноидам.

По вертикали периодическая система подразделяется на восемь групп (I – VIII), которые в свою очередь делятся на подгруппы – *главные*, или подгруппы А, начинающиеся с элементов первого и второго периодов, и *побочные*, или подгруппы Б, содержащие элементы вставных декад. Подгруппа VIIIБ – особая, она содержит *триады* элементов, составляющих семейства железа (Fe, Co, Ni) и платиновых металлов (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt).

Таким образом, каждый элемент в периодической системе занимает строго определенное положение, которое отмечается *порядковым*, или *атомным*, номером (с указанием рядом символа элемента и других его характеристик).

Сходство элементов внутри каждой группы – наиболее заметная и важная закономерность в периодической системе. Детальное рассмотрение выявляет много других закономерностей, лишь частично рассмотренных в данной книге. В частности, проявляется *диагональное сходство* у пар элементов Li и Mg, Be и Al, B и Si и др. Эта закономерность обусловлена приближительной компенсацией изменения свойств по вертикали (в группах) их изменением по горизонтали (в периодах).

3. Предсказание свойств веществ с помощью Периодического закона. Периодический закон Д. И. Менделеева дает возможность определять свойства простых веществ и химических соединений. Впервые предсказание свойств 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*. Рассмотрим этот прием на примере селена. Соседями селена слева и справа являются мышьяк и бром, образующие водородные соединения H_3As и HBr , откуда очевидно, что 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 соединений 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, что ре-

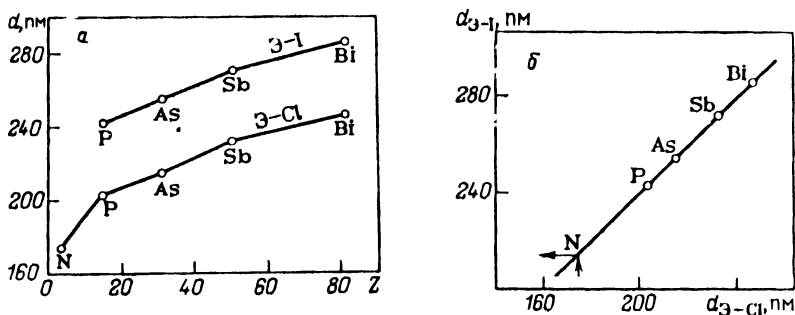


Рис. 1.15. К определению межатомного расстояния в молекулах методом сравнительного расчета:

a – зависимость межатомных расстояний Э–И и Э–Cl в молекулах иодидов и хлоридов элементов группы VA; *б* – взаимосвязь межатомных расстояний Э–И и Э–Cl

зультат получится наиболее достоверным, если вычислять свойства как среднее из свойств четырех соединений: N_3As , NBr , 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 постоянных. В частности, предложено использовать Периодический закон в *методах сравнительного расчета* (М. Х. Карапетянц). В этих методах физико-химические постоянные находят сопоставлением известных величин. Рассмотрим применение одного из методов сравнительного расчета (всего таких методов шесть) на примере определения межатомного расстояния N–I в молекуле трииодида азота NI_3 .

Как видно из рис. 1.15а, зависимость расстояния между атомами иода и связанными с ним атомами элементов пятой группы P, As, Sb, Bi в газообразных PI_3 , AsI_3 , SbI_3 , BiI_3 от порядкового номера элементов нелинейная, поэтому определить по ней неизвестные расстояния N–I в NI_3 не представляется возможным. Аналогичная нелинейная зависимость наблюдается и для расстояния Э–Cl в газообразных соединениях NCI_3 , PCl_3 , $AsCl_3$, $SbCl_3$, $BiCl_3$. Однако, если сопоставить расстояния Э–И с расстояниями Э–Cl, то оказывается, что точки хорошо ложатся на прямую (рис. 1.15 б), и это позволяет найти неизвестное расстояние N–I (214 пм). В дальнейшем будет приведено много примеров подобных сопоставлений, представляющих количественное выражение Периодического закона*.

1.6. СВЯЗЬ МЕЖДУ ПОЛОЖЕНИЕМ ЭЛЕМЕНТОВ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ И СТРОЕНИЕМ И СВОЙСТВАМИ АТОМОВ

1. Заполнение электронных слоев и оболочек. Рассмотрим связь между электронным строением атомов в основном состоянии и положением элементов в периодической системе.

* Методами сравнительного расчета М. Х. Карапетянцем с сотр. найдено более 6 тысяч неизвестных значений физико-химических свойств.

Первый элемент в периодической системе – водород. Его единственный электрон отвечает K -слою ($n=1$), т. е. состоянию $1s$. У гелия два электрона ($1s^2$), отличающиеся спинами.

В атомах элементов, следующих за гелием, формируется L -слой ($n=2$), так как наличие третьего электрона в первом слое 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 электронный слой подобно второму.

После заполнения s -и p -оболочек в третьем слое остается свободной вся d -оболочка (10 вакансий), однако у следующих за аргоном калия и кальция начинается заполняться четвертый слой и лишь со скандия возобновляется достройка третьего слоя (формирование d -оболочки). Эта достройка заканчивается у атома меди. Заполнение d -оболочки в декаде переходных элементов $Sc-Zn$ осуществляется не вполне регулярно – у атомов Cr и Cu на $4s$ -оболочке находятся не два электрона, а один, т. е. происходит, как иногда говорят, «провал» внешнего s -электрона на предшествующую d -оболочку. Состояния $3d$ и $4s$ близки по энергии, и добавление электронов в $3d$ -оболочку может вызвать перемену взаимного расположения этих подуровней. «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 атомах элементов следующих периодов.

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

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

Дальнейшая застройка слоев и оболочек характеризуется уже двумя особенностями в пределах одного периода: хотя после $Cs(6s)$ и $Ba(6s^2)$ расположен $La(5d)$, однако поступление электронов в недостроенный ранее слой, начиная с La , временно прекращается. Затем создается $4f$ -оболочка, т. е. от $Ce(4f^2)$ до $Lu(4f^{14})$ электроны поступают в недостроенный ранее более глубокий четвертый 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 электронного

слоя. Так завершается шестой период, содержащий 32 элемента.

Заполнение электронных оболочек и слоев атомов элементов седьмого периода аналогично описанному выше для шестого периода: после формирования $7s$ -оболочки (элементы Fr и Ra) заполняется $6d$ -оболочка – вставная декада с первым элементом Ac($6d$), которая прерывается актиноидами от Th до Lr($5f^4$). После формирования электронной структуры у актиноидов начинается снова заполняться $6d$ -оболочка (элементы курчатовий, $Z = 104$, нильсборий Ns , $Z = 105$, и далее элементы с порядковыми номерами 106 и 107; седьмой период не завершен).

Правило, описывающее атомные структуры (в общих чертах, без учета «провалов» электронов), сформулировано ученым В. М. Клечковским (СССР): заполнение электронных оболочек в атомах элементов происходит в порядке возрастания суммы 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 элементов 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 порядком заполнения электронных оболочек. У атомов 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 атомов элементов побочных подгрупп заполняются внутренние $(n - 1)d$ -оболочки (за некоторыми исключениями, связанными с «провалами» электронов). Элементы побочных подгрупп образуют вставные декады: это Sc–Zn; Y–Cd; La–Hf–Hg; начало четвертой вставной декады Ac – в незавершенном седьмом периоде. Элементы этих декад называют d -элементами.

3. У лантаноидов Ce–Lu и актиноидов Th–Lr происходит заполнение соответственно $4f$ - и $5f$ -оболочек. Поэтому эти элементы называют f -элементами.

Указанные способности 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 (в част-

ности, 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 (в данном периоде), чем элементы главных подгрупп, у которых застраиваются внешние электронные оболочки.

4. Различия в свойствах соединений лантаноидов, в атомах которых застраивается $4f$ -оболочка, принадлежащая к третьему снаружи электронному слою, незначительны.

2. Закономерности в изменении энергий ионизации. Энергия ионизации является очень важной характеристикой атомов. От нее в значительной степени зависят характер и прочность химической связи. Энергия ионизации определяет 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. Подробнее обсудим 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 в атоме кроме рассматриваемого электрона других электронов не было, то энергия данного электрона в соответствии с уравнением (1.33) зависела бы только от заряда ядра Z и главного квантового числа n . Чем больше Z и меньше n , тем ниже лежит энергетический уровень в одноэлектронной системе и тем более прочно электрон связан с ядром. Наличие других электронов в атоме, кроме рассматриваемого, вносит значительные изменения в эту простую зависимость. Особенности влияния электронов можно объяснить, используя два понятия: *экранирование заряда ядра* и *эффект проникновения электронов к ядру*.

Эффект экранирования (см. также разд. 1.5.1) состоит в уменьшении воздействия на электрон положительного заряда ядра из-за наличия между рассматриваемым электроном и ядром других электронов. Этот эффект может быть количественно учтен введением постоянной экранирования. Представление об экранировании — это формальный способ учета взаимного оттал-

кивания электронов в атоме. Очевидно, что экранирование возрастает с увеличением числа электронных слоев, окружающих ядро.

Эффект проникновения электронов к ядру обусловлен тем, что согласно квантовой механике электрон с разной вероятностью 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 внешний 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 последовательность расположения энергетических уровней s -, p -, d - и f -электронов, т. е. при одинаковых значениях n и Z наиболее низкая энергия характерна для s -состояния, более высокая — для p -состояния, еще выше — для d -состояния и т. д.

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

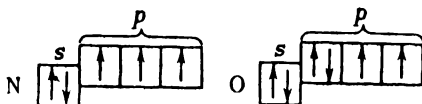
Используя изложенные сведения, рассмотрим закономерности изменения первых энергий ионизации I_1 элементов в порядке расположения их в периодической системе.

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

Атомы элементов второго периода имеют следующие значения первой энергии ионизации (в 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, что объясняется увеличением заряда атомного ядра (при этом число электронных слоев 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 некоторое уменьшение I_1 , что объясняется особенностями электронного строения. У бериллия,

имеющего конфигурацию $1s^2 2s^2$, внешняя s -оболочка полностью 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 и следующего за ним кислорода в соответствии с правилом Хунда выражается схемами



Из этих схем видно, что в атоме азота на каждой p -орбитали имеется по одному электрону. У атома 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. У элементов вставных декад энергии ионизации сравнительно мало изменяются при переходе от одного элемента к другому и они выше, чем для металлов главных подгрупп. Это обусловлено тем, что при одинаковом числе электронных слоев заряд ядер атомов элементов побочных подгрупп больше.

3. Вторичная периодичность. Неправильно было бы полагать, что свойства элементов (и их соединений) в подгруппах всегда монотонно меняются с порядковым номером. Например, из рис. 1.16, показывающего зависимость суммы первых четырех энергий ионизации для элементов IV группы от их порядкового номера, 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 EO_2 из простых веществ для элементов

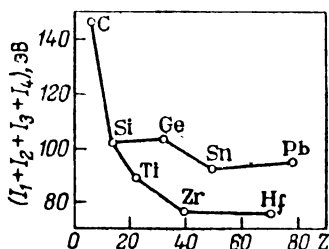


Рис. 1.16. Зависимость суммы первых четырех энергий ионизации атомов элементов IV группы от порядкового номера элемента

IV группы. Здесь также проявляется немонотонность свойств. Такая закономерность получила название *вторичной периодичности*.

Открытое химиком Е. В. Бироном (Россия) в 1915 г. явление вторичной периодичности, наблюдающееся для многих свойств, было объяснено С. А. Шукаревым (1940 г.). Это явление связано с заполнением у атомов некоторых элементов *d*- и *f*-оболочек, приводящем к упрочнению связи с ядром внешних *s*- и *p*-электронов. Это упрочнение сильнее всего сказывается на свойствах *s*-электронов, менее — *p*-электронов и еще в меньшей степени — *d*-электронов. Вторичная периодичность проявляется резко всего в свойствах соединений элементов главных подгрупп со степенью окисления элемента, равной или близкой к номеру группы.

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 возможную погрешность, связанную с проявлением вторичной периодичности.

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

Степень окисления принято указывать арабской цифрой сверху символа элемента со знаком + или — перед цифрой**, например Cl^{+7} . Когда есть основания считать, что в кристаллах или в растворе действительно существуют ионы, то при обозначении их заряда знак + или — ставят после цифры (заряды $1+$ и $1-$ обозначают просто знаками + или —), например Ba^{2+} , Na^{+} .

Для нахождения степеней окисления руководствуются следующими правилами: 1) степень окисления атомов в простых веществах равна нулю; 2) в молекулах алгебраическая сумма степеней окисления атомов с учетом их числа 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, NaNH_2 , 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 $-\text{O}-\text{O}-$, где степень окисления кислорода -1 , и некоторые другие вещества (надперокси-

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

** Степень окисления обозначают также римскими цифрами (знак + обычно не указывают), например, Mo^{VI} .

ды, озониды, фториды кислорода); б) фтор в соединениях всегда имеет степень окисления -1 .

С помощью этих правил легко определить степень окисления элементов в различных соединениях. Например, в соединениях $\text{Na}_2^{+}\text{SO}_3^{2-}$ и $\text{Na}_2^{+}\text{SO}_4^{2-}$ степени окисления серы равны соответственно $+4$ и $+6$; марганец в KMnO_4 имеет степень окисления $+7$.

Следует подчеркнуть, что понятие «степень окисления» является формальным и обычно не дает представления об истинном заряде рассматриваемого атома в соединении. Во многих случаях степень окисления не равна также валентности данного элемента. Например, для углерода в метане CH_4 , метаноле 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 (число связей атома) во всех этих соединениях равна четырем.

Вместе с тем понятие «степень окисления» очень полезно для классификации веществ и при составлении химических уравнений. Так, степени окисления фосфора в соединениях HP^{+5}O_3 , $\text{H}_3\text{P}^{+5}\text{O}_4$ и $\text{H}_4\text{P}_2^{+5}\text{O}_7$ одинаковы, значит эти соединения сходны по строению и должны сильно отличаться по свойствам от соединения $\text{H}_3\text{P}^{+3}\text{O}_3$, в котором степень окисления фосфора другая. Особенно широко используется понятие «степень окисления» при подборе стехиометрических коэффициентов в уравнениях 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, устойчивы более высокие степени окисления.

5. Атомные и ионные радиусы. Межатомные расстояния. Радиусы атомов и ионов — условные величины. Их обычно вычисляют из межатомных (межъядерных) расстояний, которые зависят не только от природы атомов, но также от характера химической связи между ними и от агрегатного состояния вещества.

При рассмотрении строения простых веществ, а также органических соединений обычно используют *атомные радиусы* r_a , при изучении строения неорганических соединений — *ионные радиусы* r_i .

Атомные радиусы подразделяют на радиусы атомов металлов, ковалентные радиусы и межмолекулярные (ван-дер-ваальсовы) радиусы, к которым относятся и радиусы атомов благородных газов.

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		

В настоящее время структура большинства металлов хорошо известна. Атомный радиус металла считают равным половине расстояния между центрами любых двух смежных атомов в решетке металла. Значения атомных радиусов металлов приведены в табл. 1.3. В пределах периода элементов атомные радиусы металлов 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 радиусы r_a соответственно равны 189, 160, 143 пм. В меньшей степени снижается r_a элементов вставных декад, особенно в триадах элементов, входящих в VIII группу. Так, если $r_a(\text{Sc}) = 164$ пм, то r_a для Fe, Co, Ni соответственно равны 126, 125, 124 пм. Еще в меньшей степени снижается r_a в рядах лантаноидов и актиноидов. Так, при переходе от Ce (183 пм) к Lu (174 пм) r_a снижается всего на 9 пм.

В пределах главных подгрупп радиусы атомов увеличиваются при переходе от элементов сверху вниз, так как возрастает число электронных слоев. В побочных подгруппах при переходе от первого элемента ко второму r_a возрастает, а при переходе от второго к третьему возможно даже некоторое уменьшение атомного радиуса. Так, в подгруппе титана радиусы атомов Ti, Zr, Hf соответственно равны 146, 160, 159 пм. Это явление называется лантаноидным сжатием (см. ниже).

Ковалентные радиусы (радиусы атомов неметаллов) вычисляются также как половина межатомного расстояния в молекулах или кристаллах соответствующих простых веществ. В табл. 1.4 приведены значения ковалентных радиусов неметаллов r_k . Аналогично металлам в группах неметаллы с большим порядковым номером имеют больший атомный радиус, что обусловлено увеличением числа электронных слоев. Зависимость радиусов атомов

Таблица 1.4. Ковалентные радиусы неметаллов

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

неметаллов в периодах от порядкового номера более сложная. Так, для элементов во втором периоде r_K сначала снижается, а затем 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. Для атомов этих элементов также наблюдается рост r_a с увеличением порядкового номера. Радиусы атомов благородных газов значительно больше радиусов атомов неметаллов соответствующих периодов, поскольку в кристаллах благородных газов межатомное взаимодействие очень слабое (силы Ван-дер-Ваальса), а для молекул других неметаллов характерна прочная ковалентная связь. Можно считать, что атомные радиусы благородных газов — это радиусы валентно не связанных атомов, т. е. *ван-дер-ваальсовы радиусы* (которые находят из межатомных расстояний в молекулярных кристаллах).

Важное значение для химика-неорганика имеют радиусы ионов (*ионные радиусы*). Если кристалл состоит из ионов, например Na^+Cl^- , $\text{Ca}^{2+}\text{F}_2^-$, то межионное (межъядерное) расстояние можно рассматривать как сумму ионных радиусов r_i . Предложены различные способы разделения межионных расстояний на слагаемые, отвечающие отдельным ионам. Соответственно известен ряд шкал ионных радиусов (Гольдшмидта, Полинга и др). Наиболее распространена в настоящее время шкала так называемых «физических» радиусов ионов, предложенная физиками Шенноном и Приюттом в 1969 г. В этой системе радиусов границей между ионами считается точка минимума электронной плотности на линии, соединяющей центры ионов. Такую систему радиусов удалось разработать благодаря появлению метода точного определения электронной плотности в кристаллах по рассеянию кристаллами рентгеновского излучения. Ионные радиусы по шкале Шеннона и Приютта представлены в табл. 1.5 (указаны значения радиуса иона в кристаллической решетке при окружении его шестью ближайшими соседями).

На рис. 1.17 показаны относительные размеры отдельных ионов. Нужно отметить, что предположение о неизменности радиуса одного и того же иона в разных соединениях является приближенным.

Таблица 1.5. Радиусы ионов

Ион	r_i , пм	Ион	r_i , пм	Ион	r_i , пм	Ион	r_i , пм
Li ⁺	90	Mn ⁷⁺	60	Cd ²⁺	109	Lu ³⁺	100
Be ²⁺	59	Fe ²⁺	92	In ³⁺	94	Hf ⁴⁺	85
B ³⁺	41	Fe ³⁺	79	Sn ²⁺	122	Ta ⁵⁺	78
C ⁴⁺	30	Co ²⁺	89	Sn ⁴⁺	83	W ⁶⁺	74
N ³⁺	30	Co ³⁺	69	Sb ³⁺	90	Re ⁷⁺	67
N ⁵⁺	27	Ni ²⁺	83	Sb ⁵⁺	74	Os ⁶⁺	69
O ²⁻	126	Cu ⁺	91	Te ²⁻	207	Ir ³⁺	82
F ⁻	119	Cu ²⁺	87	Te ⁴⁺	111	Pt ²⁺	94
Na ⁺	116	Zn ²⁺	88	Te ⁶⁺	70	Pt ⁴⁺	77
Mg ²⁺	86	Ga ³⁺	76	Γ ⁻	206	Au ³⁺	99
Al ³⁺	67	Ge ²⁺	87	I ⁵⁺	109	Hg ²⁺	116
Si ⁴⁺	54	As ³⁺	72	I ⁷⁺	67	Tl ⁺	164
P ³⁺	58	As ⁵⁺	60	Cs ⁺	181	Tl ³⁺	103
P ⁵⁺	52	Se ²⁻	184	Ba ²⁺	149	Pb ²⁺	133
S ²⁻	170	Se ⁴⁺	64	La ³⁺	117	Pb ⁴⁺	92
S ⁴⁺	51	Se ⁶⁺	56	Ce ³⁺	115	Bi ³⁺	117
S ⁶⁺	43	Br ⁻	182	Ce ⁴⁺	101	Bi ⁵⁺	90
Cl ⁻	167	Br ³⁺	85	Pr ³⁺	113	Po ⁶⁺	81
Cl ⁵⁺	88	Rb ⁺	166	Nd ³⁺	112	At ⁷⁺	76
Cl ⁷⁺	41	S ²⁻	132	Pm ³⁺	111	Fr ⁺	194
K ⁺	152	Y ³⁺	104	Sm ³⁺	110	Ra ²⁺	155
Ca ²⁺	114	Zr ⁴⁺	86	Eu ³⁺	109	Ac ³⁺	126
Sc ³⁺	89	Nb ⁵⁺	78	Gd ³⁺	108	Th ⁴⁺	108
Ti ⁴⁺	75	Mo ⁶⁺	73	Tb ³⁺	106	Pa ⁴⁺	104
V ⁵⁺	68	Tc ⁷⁺	70	Dy ³⁺	105	U ⁶⁺	87
Cr ³⁺	76	Ru ⁴⁺	76	Ho ³⁺	104	Np ⁴⁺	101
Cr ⁶⁺	58	Rh ³⁺	81	Er ³⁺	103	Pu ⁴⁺	100
Mn ²⁺	81	Pd ²⁺	100	Tm ³⁺	102	Am ³⁺	112
Mn ⁴⁺	67	Ag ⁺	129				

Сравнение атомных радиусов с ионными показывает, что радиус катиона металла меньше атомного радиуса этого металла, например $r_a(\text{Mn}) = 130$ пм, а $r_i(\text{Mn}^{2+}) = 81$ 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. 1.17 позволяет выявить следующие закономерности для радиусов одноатомных ионов.

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

2. Радиус ионов, содержащих одинаковое число электронов (изоэлектронных ионов), уменьшается с ростом заряда иона. Так, в ряду S^{2-} , Cl^- , K^+ , Ca^{2+} радиусы равны соответственно 170, 167, 152, 114 пм. Особенно сильно этот эффект проявляется у положительных ионов, что обусловлено в основном

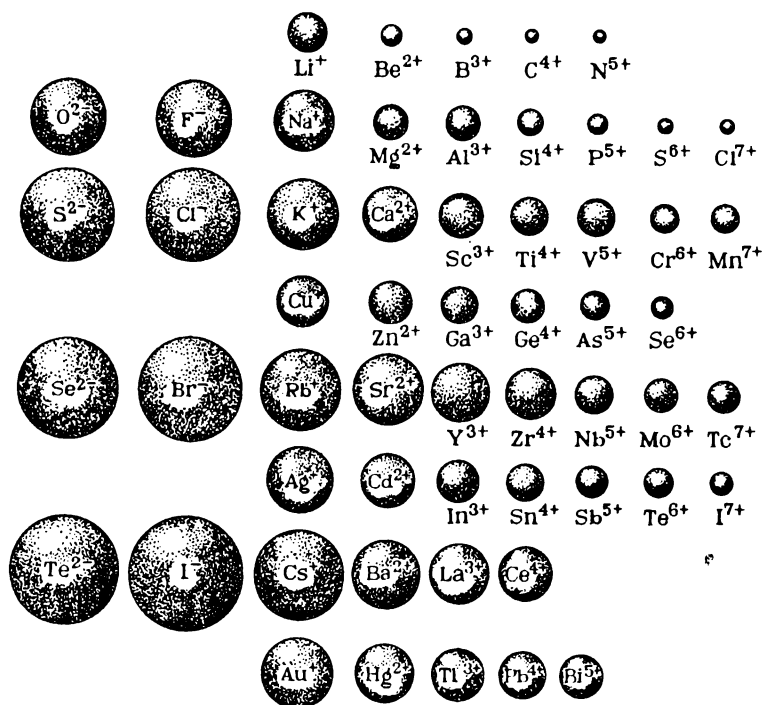


Рис. 1.17. Сравнительные размеры ионов

двумя причинами: во-первых, при увеличении заряда иона электроны сильнее притягиваются к центру иона, во-вторых, ионы большего заряда сильнее взаимодействуют с ионами противоположно заряженными, что ведет к уменьшению межионных расстояний и, следовательно, радиусов ионов. У отрицательных ионов при увеличении заряда электроны, наоборот, сильнее отталкиваются от иона, однако влияние второго фактора остается тем же самым, и оно, как правило, меньше эффекта отталкивания электронов от иона.

3. У ионов, имеющих электронную конфигурацию атомов благородных газов (s - и p -оболочки), радиусы больше, чем у ионов, имеющих во внешнем слое d -электроны. Например, радиус иона K^+ составляет 152 пм, а радиус иона Cu^+ равен 91 пм. Это связано с тем, что при переходе от s - и p -элементов к d -элементам в периодах заряд атомного ядра растет; так, $Z_{\text{K}} = 19$, а $Z_{\text{Cu}} = 29$. У ионов d -элементов с одинаковым зарядом в пределах одного периода радиусы также уменьшаются с ростом заряда ядра; так, $r(\text{Fe}^{2+}) = 92$ пм, а $r(\text{Ni}^{2+}) = 83$ 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 115 пм, а Lu^{3+} – 100 пм). Эта закономерность называется *лантаноидным сжатием*. В ионах лантаноидов число электронных слоев одинаково. С увеличением заряда ядра притяжение электронов к ядру усиливается, вследствие чего уменьшается радиус ионов.

Рис. 1.17 иллюстрирует также периодичность изменения радиусов ионов. Следовательно, и для r_i характерна зависимость, подобная показанной на рис. 1.11. Закономерность изменения r_i можно описать количественно, воспользовавшись методом сравнительного расчета. Это иллюстрируется на двух примерах, представленных на рис. 1.18. На основании данных, приведенных на рис. 1.18б, можно оценить неизвестное из эксперимента значение $r_i(\text{At}^-)$.

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 соединениях, где велика доля ионной связи. Ионы с большим 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, поэтому понятие о радиусе иона в этих случаях является таким же формальным, как понятие о степени окисления. Однако изменение радиусов ионов характеризует изменение межатомного расстояния, а 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 частицами (атомами,

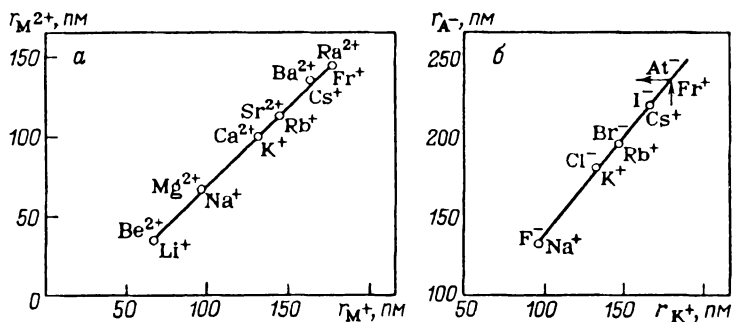


Рис. 1.18. Сопоставление радиусов ионов металлов IA и IIA подгрупп (а) и изoeлектронных ионов щелочных металлов и галогенов (б)

ионами или молекулами). В многоатомных ионах кислородсодержащих кислот, например в анионах $(\text{PO}_4)^{3-}$, $(\text{SO}_4)^{2-}$, $(\text{ClO}_4)^{-}$, вокруг атома неметалла P, S, Cl находятся атомы кислорода. Исследования показывают, что число соседних частиц, окружающих атом или ион, как правило, определенное и зависит как от природы рассматриваемого атома (иона), так и от его окружения. Число частиц, непосредственно окружающих рассматриваемый ион (или атом), называется *координационным числом* (используемое сокращенное обозначение к.ч.). Так, в ионах $(\text{PO}_4)^{3-}$, $(\text{SO}_4)^{2-}$, $(\text{ClO}_4)^{-}$ к.ч. атомов фосфора, серы и хлора равно четырем, в ионах $(\text{SO}_3)^{2-}$, $(\text{CO}_3)^{2-}$, $(\text{NO}_3)^{-}$ к.ч. серы, углерода и азота равно трем.

Понятие о координационном числе применяют при рассмотрении окружения атомов не только в кристаллах, но и в свободных молекулах (в газах) и в многоатомных ионах, существующих в растворах. Для большинства металлов к.ч. равно 12, что соответствует наиболее плотной упаковке частиц в кристаллической решетке.

В соединениях часто к.ч. равно 3, 4 и 6. Например, в кристалле хлорида натрия, в котором попеременно расположены ионы Na^+ и Cl^- , для обоих ионов к.ч. одинаково и равно шести. Для ионов, имеющих аналогичное электронное строение, как правило, к.ч. возрастает с увеличением размера иона. Это можно показать на примере анионов кислородсодержащих кислот элементов подгруппы IVA. В соответствии с увеличением размера центрального атома элемента Э в ионах $(\text{CO}_3)^{2-}$, $(\text{SiO}_4)^{4-}$ и $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ к.ч. Э равно соответственно 3, 4 и 6.

В то время как свойства элементов в пределах одного периода изменяются очень сильно, к.ч. их почти постоянно. 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 в следующих периодах. Как правило, к.ч. элемента в родственных соединениях определяется в основном номером периода и обычно не зависит от номера группы. К.ч. одного элемента может 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.

Радиусы атомов и ионов зависят от координационного числа. Значение радиуса r_a или r_i при другом к.ч. можно найти умножением r при данном к.ч. на определенный коэффициент. Так, для определения радиусов атома с к.ч. 8, 6 и 4 нужно умножить r_a , отвечающий к.ч. = 12, соответственно на 0,97, 0,96 и 0,88. Для ионов при переходе от к.ч. 6 к 12, 8 и 4 значение r_i нужно умножить соответственно на 1,12, 1,03 и 0,94.

ГЛАВА 2

СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

2.1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ВЕЩЕСТВ

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

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

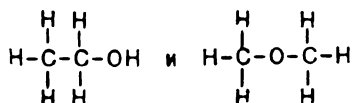
Ион – заряженная частица, представляющая собой атом или группу химически связанных атомов с избытком электронов (анионы) или недостатком их (катионы). В веществе положительные ионы всегда существуют вместе с отрицательными. Так как электростатические силы, действующие между ионами, велики, то невозможно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

Свободным радикалом называется частица, обладающая ненасыщенными валентностями, т. е. частица с неспаренными электронами (в разд. 2.5 дано более подробное определение этого понятия на основе электронных представлений). Такими частицами являются, например $\cdot\text{CH}_3$ и $\cdot\text{NH}_2$. В обычных условиях свободные радикалы, как правило, не могут существовать длительное время, поскольку чрезвычайно реакционноспособны и легко реагируют, образуя инертные частицы. Так, два метильных радикала $\cdot\text{CH}_3$ соединяются в молекулу C_2H_6 (этан). 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 ($\cdot\text{CN}$, $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{CH}$ и некоторые другие). Много свободных радикалов присутствует в пламени.

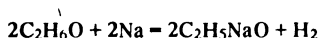
Известны свободные радикалы более сложного строения, которые сравнительно стабильны и могут существовать при обычных условиях, например радикал трифенилметил $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}\cdot$ (с его открытия началось изучение свободных радикалов). Одной из причин стабильности трифенилметила являются пространственные факторы – большие размеры фенильных групп препятствуют соединению радикалов в молекулу гексафенилэтана; о других причинах см. разд. 2.5.

2. Теория химического строения А. М. Бутлерова. В 1861 г. русский химик 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 составляющих их атомов и их числа, но и от их взаимного 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 установить 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:



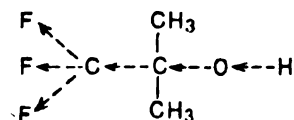
Это указывает на то, что в молекуле этилового спирта один атом водорода отличается от всех других. Отсюда следует вывод, что молекула этого соединения имеет первую из приведенных структур.

Последующие исследования структуры молекул, проведенные с помощью разработанных в XX в. физических методов (некоторые из них рассмотрены ниже), блестяще подтвердили последовательность расположения атомов в молекулах, найденную с помощью теории А. М. Бутлерова. Таким образом, теория А. М. Бутлерова заложила основы современного учения о строении вещества.

В настоящее время наряду с химическими методами широко применяются физические методы изучения строения веществ. С помощью прибора для рентгеноструктурного анализа, соединенного с ЭВМ, можно установить за несколько часов строение такого сложного вещества, как хинин, над определением структурной формулы которого более 60 лет работали химики в разных странах.

Теория химического строения позволила выявить взаимное

влияние атомов в молекулах. Оказалось, что в молекуле взаимодействуют не только непосредственно связанные атомы, но и проявляется взаимное влияние всех атомов. Разумеется, эффект взаимного влияния непосредственно не связанных атомов в молекуле — *индукционный эффект* — сравнительно невелик. Однако в ряде случаев он значителен. Так, если в третичном бутиловом спирте $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{OH}$ заменить все атомы водорода одной из метильных групп CH_3 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. *Изомерия* заключается в существовании соединений, имеющих одинаковый состав, но различное строение молекул и отсюда различные свойства.

Известно два типа изомерии — структурная и пространственная.

3. Структурная изомерия. Структурная изомерия обусловлена различной последовательностью связывания атомов в молекуле. Примером структурных изомеров могут служить нормальный пропиловый и изопропиловый спирты:



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

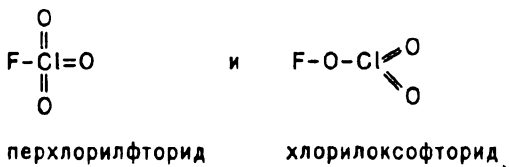
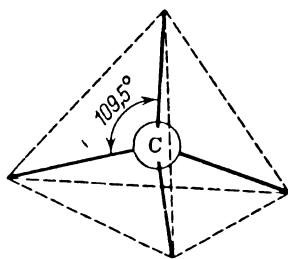


Рис. 1.19. Расположение валентностей атома углерода в пространстве



Изучение изомерии наглядно показало правильность теории А. М. Бутлерова. Отсутствие или наличие изомеров у данного соединения, их число, указываемое теорией, всегда соответствуют экспериментальным данным.

4. Пространственная изомерия. Этот вид изомерии обусловлен различным пространственным расположением атомов при одной и той же последовательности их связывания. 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. 1.19). В этом случае углы между всеми связями равны и составляют $109,5^\circ$. Так возникло представление о пространственном строении молекул, которое развилось затем в раздел химии, называемый *стереохимией*.

Соединения, имеющие одинаковый состав, но различающиеся по расположению атомов в пространстве, называются *стереоизомерами*.

Пространственная изомерия подразделяется на оптическую и геометрическую. Объяснение явлению оптической изомерии дал голландский физикохимик Вант-Гофф, который исходил из стереохимических представлений.

Рассмотрим атом углерода, соединенный с четырьмя различными атомами или группами, которые обозначим буквами А, В, D и Е (рис. 1.20). Такой атом называется *асимметрическим*. Как видно из рис. 1.20, возможны две пространственные структуры — а и б, при этом структура а является зеркальным изображением структуры б; такие структуры называют *оптическими изомерами*. Поскольку все расстояния между атомами, равно как и углы между связями в обеих структурах одинаковы, то химические свойства таких изомеров должны быть тождественными. Однако физические свойства оптических изомеров различны, что позволяет разделять их смеси с помощью физических методов.

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, он обнаружил, что это соединение существует в двух формах, которые тождественны по химическим свойствам, но различаются по асимметрии кристаллов; кристалл одной формы является

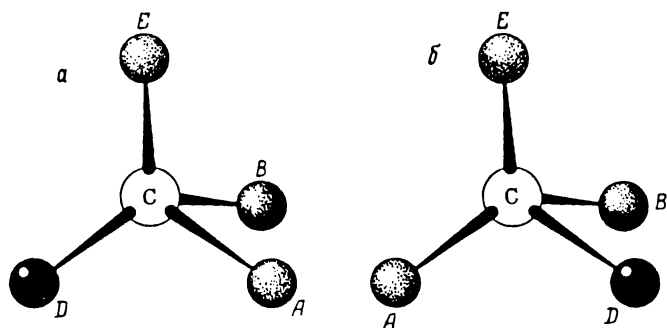
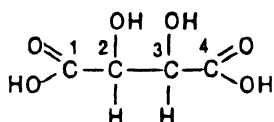


Рис. 1.20. Структура оптических изомеров.
 Фигура *б* соответствует зеркальному изображению фигуры *а*

как бы зеркальным изображением кристалла другой формы. В молекуле винной кислоты

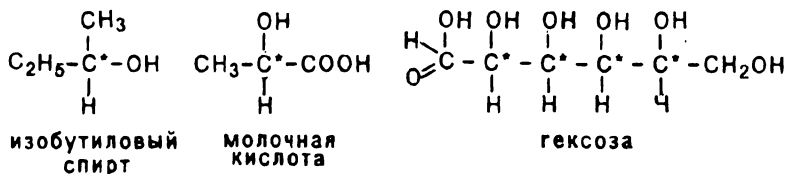


атом углерода, отмеченный цифрой 2, является асимметрическим, он связан с четырьмя различными группами H , OH , COOH и CH(OH)COOH , поэтому данное соединение должно иметь два оптических изомера*.

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



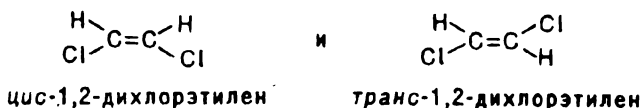
расстояния между атомами, например между атомами D и A, были бы различными и данные изомеры отличались бы по химическим свойствам (наблюдался бы другой вид изомерии – *цис-транс*-изомерия, о которой будет сказано ниже). Оптическая изомерия свойственна всем соединениям, содержащим асимметрические углеродные атомы. Ниже дано несколько примеров подобных веществ (асимметрический атом обозначен звездочкой):



* 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.

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

Другой вид пространственной изомерии – геометрическая, или *цис-транс*-изомерия часто связана с наличием двойной связи $C=C$ (или малых циклов). Геометрические изомеры, соответствующие одному и тому же химическому составу, различаются положением заместителей относительно двойной связи: в *цис*-изомере два одинаковых заместителя расположены по одну сторону от плоскости двойной связи («цис» означает «рядом»), в *транс*-изомере эти заместители находятся на разных сторонах от плоскости двойной связи («транс» означает «через»). Например, 1,2-дихлорэтилен имеет такие изомеры:



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 $C-C$ *цис-транс*-изомерия отсутствует, так как возможен поворот групп вокруг одинарной связи.

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

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

Химическая связь – это вид межатомных взаимодействий в молекулах, ионах, кристаллах, характеризуемый определенной энергией, обуславливающих существование двух- и многоатомных соединений. К основным характеристикам химической связи, дающим информацию о геометрическом строении (структуре) молекулы и ее прочности, относятся длина связи, валентный угол и энергия связи.

1. Длина связей и валентные углы. Длиной связи называют

расстояние между центрами атомов, образующих данную связь (межъядерное расстояние): Для приближенного вычисления длины связи d в молекуле АВ предполагают, что каждый атом вносит постоянный вклад в межъядерное расстояние:

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

Экспериментальные методы (о которых сказано ниже) позволяют найти точные значения длин связей. Как правило, длины связей составляют порядка 100 пм: $H_2 - 74$, $N_2 - 110$, $O_2 - 121$ пм.

В ряду родственных соединений наблюдается закономерное изменение длин связей, что связано с закономерным изменением атомных (ионных) радиусов элементов в порядке их расположения в периодической системе: Так, в ряду галогеноводородов длины связи $H-H$ имеют следующие значения (в пм):

$$H-F - 100; \quad H-Cl - 127; \quad H-Br - 141; \quad H-I - 162.$$

Если заменить в этом ряду водород на другой элемент, например на углерод, то характер изменения связей $C-H$ в соответствующем ряду сохранится. Параллелизм изменений d в двухатомных молекулах позволяет для их количественной оценки воспользоваться методами сравнительного расчета (см. разд. 1.5).

При неизменном валентном состоянии элемента межъядерное расстояние для данного типа связи практически постоянно в различных соединениях этого элемента. 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 $d(C-C) \approx 154$ пм, то $d(C=C) \approx 134$ пм, а $d(C \equiv C) \approx 120$ пм.

Другой характеристикой химической связи, отражающей геометрическое строение молекулы, является валентный угол. *Валентный угол* — это угол, образованный линиями, соединяющими центры атомов в направлении действия между ними химической связи.

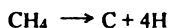
Валентные углы зависят от природы атомов и характера химической связи. Подобно межъядерным расстояниям валентные углы определяют с высокой точностью.

Как уже указывалось, четыре валентности атома углерода имеют тетраэдрическое расположение. Такое расположение характерно для многих других молекул и ионов, в которых 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 цент-

рального 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.

2. Энергия связи. Мерой прочности химической связи является *энергия связи* – 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 молекулы. Для многоатомных молекул, например молекул AB_n с одним типом связи, средняя энергия связи равна $1/n$ части энергии распада молекулы на атомы (энергии 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, т. е. рассматривается стандартная энергия диссоциации молекул. Так, энергия, поглощаемая в процессе



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

Следует 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 молекуле метана CH_4 углы H–C–H равны $109,5^\circ$, то в радикале CH_3 они составляют примерно 120° – 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 вызывает некоторое ослабление другой связи, то энергия последовательного отрыва атомов уменьшается. Так, на отрыв первого атома водорода в молекуле H_2O требуется 494 кДж/моль, второго – 427 кДж/моль (второе значение характеризует прочность радикала OH). Если же разрыв одной связи сопряжен с упрочнением другой, то закономерность будет обратной. Так, на последовательный отрыв трех атомов хлора от молекулы хлорида алюминия $AlCl_3$ требуется энергия соответственно 381, 397 и 498 кДж/моль. Возможны и более сложные закономерности.

Разрыв связи может быть *гомолитическим* (с образованием незаряженных частиц) и *гетеролитическим* (образуются ионы). Так, последовательный гомолитический отрыв атомов водорода

от молекулы 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

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

Применительно к молекулам, содержащим неодинаковые связи, понятие об энергии связи становится приближенным и условным. Каждому типу связи только в первом приближении можно приписать определенное значение энергии связи*. Так, энергия атомизации пентана C_5H_{12} может быть представлена выражением

$$E_{\text{C}_5\text{H}_{12}} = 4E_{\text{C-C}} + 12E_{\text{C-H}}.$$

Если взять $E_{\text{C-H}}$ из данных для CH_4 , то, зная $E_{\text{C}_5\text{H}_{12}}$, можно найти $E_{\text{C-C}}$.

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 использовать для их оценки метод сравнительного расчета. Пример такого рода определения приведен на рис. 1.21, где сравниваются значения средних энергий связей элементов VIA подгруппы с углеродом и кремнием.

Рассмотрим пример сопоставления значения энергии связи E со значениями другого свойства в одном ряду веществ. Как уже

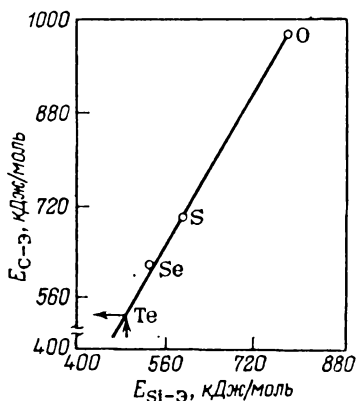


Рис. 1.21. Взаимосвязь энергий связи соединений кремния и углерода

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

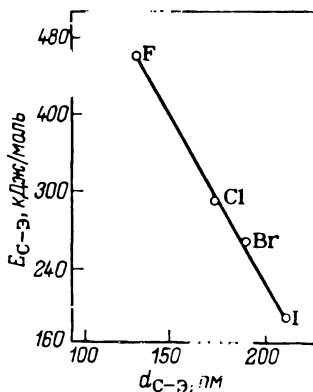
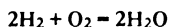


Рис. 1.22. Взаимосвязь энергий и длин связи в молекулах галогенидов углерода

указывалось, энергия связи уменьшается с возрастанием длины связи. 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. 1.22. С помощью подобных зависимостей можно находить энергии связей, если известна их длина. Допущение об одинаковом значении энергии данной связи в разных соединениях справедливо в большей степени для органических соединений, чем для неорганических.

Разработаны различные экспериментальные методы определения энергии связи (путем измерения энергетических эффектов процессов, анализа спектров и др.). Зная энергию того или иного химического процесса и энергию всех связей, кроме одной, можно вычислить последнюю. Так, при сгорании водорода по реакции



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:

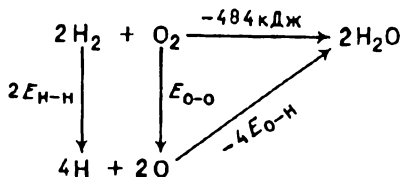


Таблица 1.6. Длина и энергия химических связей

Приведены средние значения энергии разрыва для различных соединений.

Связь	<i>d</i> , пм	<i>E</i> , кДж/моль	Связь	<i>d</i> , пм	<i>E</i> , 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

Тогда из закона сохранения энергии следует, что

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

Зная значение энергии для любых двух связей, находим *E* для третьей связи, например:

$$E_{\text{O-H}} = (2E_{\text{H-H}} + E_{\text{O-O}} + 484) / 4 = (2 \cdot 432 + 494 + 484) / 4 = 460,5 \text{ кДж/моль.}$$

В табл. 1.6 приведены значения длины и энергии ряда химических связей.

2.3. ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛ

Согласно теории химического строения А. М. Бутлерова каждая 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, которые дают возможность изучать особенности строения молекул, не определяемые химическими способами (точные значения межатомных расстояний и валентных углов, распределение электронной плотности в молекуле и др.).

Из физических методов изучения структуры широко применяются электронография и спектральные методы.

1. Электронография. Этот метод основан на явлении дифракции электронов на молекулах (и кристаллах). При встрече пучка электронов, характеризующихся длиной волны де Бройля λ , с препятствием, имеющим размеры того же порядка, что и λ , возникает дифракция, соответствующая этой длине волны.

Изучение дифракции электронов проводят с помощью электронографов. Схема, показывающая принцип действия этого прибора, представлена на рис. 1.23. Источником электронов в электронографах обычно служит раскаленная металлическая нить. Вылетающие электроны ускоряются под действием разности потенциалов в несколько десятков тысяч вольт. Длина волны λ для ускоренных электронов может быть рассчитана по уравнению

Рис. 1.23. Принципиальная схема электронографа:
1 — источник электронов; 2 — диафрагма; 3 — сосуд с исследуемым веществом

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; V — разность потенциалов.

Так, при $V = 10000$ В длина волны электронов $\lambda = 12$ пм.

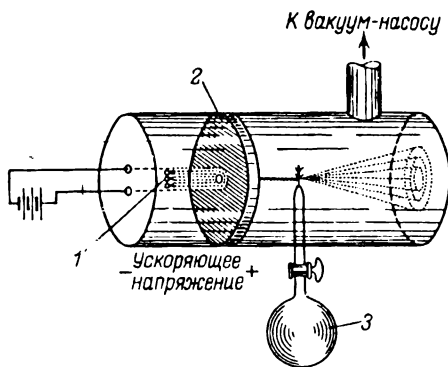
С помощью диафрагмы из потока ускоренных электронов выделяется узкий пучок (обычно $\approx 0,1$ мм), в который вводится исследуемое вещество. Если вещество — газ или легко кипящая жидкость, то его помещают в стеклянный баллон с отводной трубкой, заканчивающейся узким соплом; поворачивая кран, в течение короткого времени (порядка 0,1 с) подают струю исследуемого газа. Для изучения 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 молекулах, которая регистрируется на фотографической пластинке, помещаемой на некотором расстоянии (обычно 10–25 см) от струи.

В приборе требуется поддерживать весьма высокий вакуум, поэтому его соединяют с вакуум-насосом.

Получаемая на фотопластинке *электронограмма* состоит из центрального пятна, образованного электронами, не претерпевшими отклонения, и из колец различной интенсивности, обусловленных рассеянием электронов под различными углами θ (относительно первоначального направления пучка). Распределение дифракционных колец на электронограмме и их интенсивность являются строго определенными и зависят от строения молекул исследуемого вещества. Расшифровка электронограммы дает возможность определить структуру молекулы (атомы водорода метод обычно «не чувствует» вследствие малого заряда ядра атома H). На рис. 1.24 в качестве примера показаны электронограммы для CCl_4 и CS_2 .

В табл. 1.7 приведены результаты электронографического исследования структуры молекул.

Электронографию не всегда можно использовать для установления структуры молекул. С ее помощью очень трудно определить положение атомов водорода и исследовать сложные молекулы, содержащие много различных групп атомов.



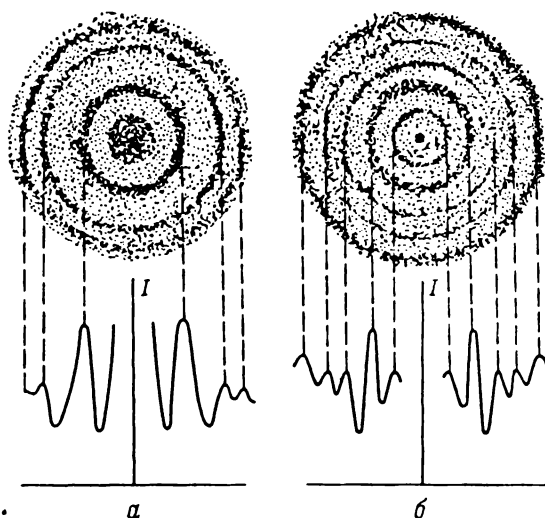


Рис. 1.24. Электрограммы CCl_4 (а) и CS_2 (б).

Под электрограммами показана зависимость интенсивности потока электронов от расстояния (от центра электрограммы)

Таблица 1.7. Результаты электрографического исследования структуры некоторых молекул

Молекула	Длина связи, пм		Форма молекулы и валентный угол
Br_2	Br-Br	228	Гантель
Cl_2	Cl-Cl	201	То же
CO_2	C-O	113	Линейная
CS_2	C-S	154	То же
SO_2	S-O	143	Изогнутая, $\angle \text{OSO} = 120 \pm 5^\circ$
CCl_4	C-Cl	175	Тетраэдр
PCl_3	P-Cl	200	Пирамида, $\angle \text{ClPCl} = 101 \pm 2^\circ$
C_6H_4	C-C	140	Плоское кольцо
C_6H_{12}	C-C	152	Кольцо с зигзагообразным расположением атомов
C_2H_6	C-C	155	Гантель (атомы H метод не чувствует)
C_2H_4	C-C	134	То же
C_2H_2	$\text{C} \equiv \text{C}$	122	"
BF_3	B-F	130	Плоская, $\angle \text{FBF} = 120^\circ$
		154	Тетраэдр
$\text{N}(\text{CH}_3)_3$	N-C	147	Пирамида, $\angle \text{CNC} = 108^\circ$
P_4	P-P	221	Тетраэдр
$(\text{HF})_n$	F-F	225	Зигзагообразная цепь
<i>цис</i> - $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$	Cl-Cl	322	Трапеция (атомы H метод не чувствует)
<i>транс</i> - $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$	Cl-Cl	427	Зигзаг (атомы H метод не чувствует)

2. Молекулярная спектроскопия. При обсуждении атомных спектров было показано, что спектральные линии возникают в результате переходов электронов в атоме с одних энергетических уровней на другие.

ческих уровней на другие. Дискретность энергетических уровней в атомах обусловлена квантово-механическим характером движения электронов. В молекулах также имеются определенные энергетические уровни электронов. Однако кроме движения электронов в молекулах возможно еще перемещение атомных ядер друг относительно друга — колебание ядер и вращение их вокруг центра масс. Энергия этих видов движения в молекуле тоже квантуется, однако ввиду значительно большей массы ядер энергетические уровни в молекулах расположены очень близко друг к другу.

Обычно для установления структуры молекул изучают их спектры поглощения. Для этого через исследуемое вещество пропускают свет и с помощью спектрографа (см. разд. 1.2) определяют, 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, как и атомный спектр испускания (эмиссионный спектр), позволяет судить об энергетических уровнях в молекуле.

В соответствии с видами движения в молекулах различают три вида молекулярных спектров — *электронные* (электронных переходов), *колебательные* и *вращательные* спектры.

Наименьшее значение имеет энергия вращательных переходов в молекулах, ей способствует излучение, лежащее в дальней ИК-области. Вращательные спектры можно наблюдать «в чистом виде» без наложения на них других видов движения — колебательных и электронных переходов.

Энергия колебательных переходов приблизительно в 10 раз больше энергии вращательных переходов, соответствующее им излучение лежит в ближней ИК-области. Изменения в колебательном движении молекулы всегда сопровождаются изменениями во вращательном движении, 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, как и в атомах, соответствующий энергии в несколько электроновольт, отвечающее электронным переходам излучение является видимым и ультрафиолетовым. Переходы электронов сопровождаются изменениями в колебательном и вращательном движении, что сказывается на спектре, который отражает совокупность всех видов энергетических изменений в молекулах.

Изучение молекулярных спектров дает много важных сведений о свойствах молекул, 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;

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

А. Длина и энергия связи

Б. Длина связи и валентный угол

Молекула	d , пм	E , эВ	Молекула	d_{1-2} , пм	d_{2-3} , пм	α , градус
H ₂	74,142	4,4780	¹ ² ³ O—C—O	116,213	116,213	180
Li	267,2	1,0261	H—O—H	95,718	95,718	104°31'23"
Na ₂	348	0,79				
Cl ₂	198,8	2,4793	O—S—O	143,2	143,2	118,5
HF	91,6834	5,8689	O ₃	127,17	127,17	116°47'
HI	127,45991	4,433	O—C—S	115,43	156,28	180
KCl	266,6772	4,38	H—C≡N	106,35	115,321	180
CsI	331,515	3,47				

r_i – расстояние от центра вращения). Если массы атомов известны, то зная величину I , можно определить длины связей, а для трехатомных молекул и углы между связями. Из колебательных спектров можно определить 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 в молекуле.

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 волн спектр станет непрерывным. Подобно тому, как по коротковолновой границе атомного спектра можно вычислить энергию ионизации (см. разд. 1.4), по коротковолновой границе соответствующей спектральной серии молекулы можно найти энергию ее диссоциации, а следовательно, и энергию связи. Спектральные определения очень точны.

В табл. 1.8 приведены данные о строении некоторых молекул и энергиях связи, полученные из анализа спектров. Как видно из приведенных в табл. 1.7 и 1.8 данных для Cl₂, CO₂ и SO₂, результаты электронографического и спектрального определения строения молекул хорошо согласуются. Точность результатов спектральных определений длины связей значительно выше, чем электронографических.

Кроме электронографического и спектрального методов для установления структуры молекул применяется метод рентгеноструктурного анализа кристаллов, рассмотренный в разд. 3.2. Следует отметить, что структура молекул в кристалле может заметно отличаться от структуры изолированной молекулы в газовой фазе.

2.4. ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ. ПОЛЯРНОСТЬ СВЯЗЕЙ

1. Электроотрицательность элементов. Представим себе, что атомы А и В вступают во взаимодействие и химическая связь осуществляется за счет смещения электрона от одного атома к другому. Возникает вопрос, какой из этих атомов оттянет на свою оболочку электрон? Допустим, что электрон переходит от А к В и этот процесс связан с выделением энергии E_1 , при обратном переходе будет выделяться энергия E_2 :

$$E_1 = E_B - I_A, \quad E_2 = E_A - I_B,$$

где E_A и E_B – сродство к электрону (с положительным знаком) соответственно атома А и В; I_A и I_B – энергия ионизации соответственно атома А и В.

Направление процесса определится выигрышем энергии, так как уменьшение энергии стабилизирует систему. Допустим, что фактически электрон переходит от атома А к атому В. Это означает, что

$$(E_B - I_A) > (E_A - I_B) \quad \text{или} \quad (I_B + E_B) > (I_A + E_A).$$

Величина

$$\chi = 1/2(I + E) \tag{1.40}$$

получила название *электроотрицательность*. Электроотрицательность характеризует способность атома элемента к присоединению электронов при образовании химической связи. Таким образом, электрон переместится к атому того элемента, который имеет большую электроотрицательность. Вычисление электроотрицательности по формуле (1.40) предложено американским физиком Малликоном. Трудность применения такого способа нахождения χ состоит в том, что не для всех элементов точно определено сродство к электрону.

На рис. 1.25 приведены значения электроотрицательности различных элементов по Полингу, который рекомендовал другой метод определения этой величины (см. разд. 2.6). Электроотрицательность фтора в системе Полинга принята равной 4. Электроотрицательности элементов по Малликону и Полингу соотносятся между собой приблизительно как пропорциональные величины, разность электроотрицательностей $\chi_A - \chi_B$ по Малликону в $\approx 2,78$ раза больше, чем по Полингу.

Наибольшее значение χ 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 приобретает электрон.

Электроотрицательность как количественная мера – приближенная величина. Строго говоря, элементам нельзя приписать

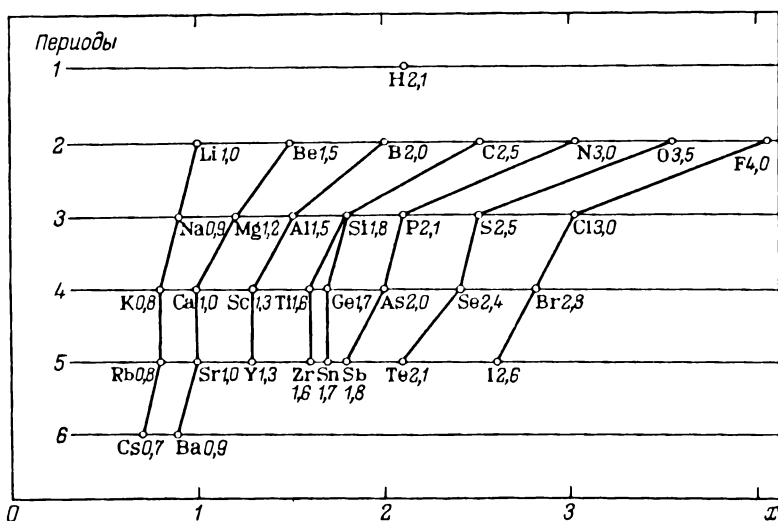


Рис. 1.25. Электроотрицательность элементов (по Полингу)

постоянную электроотрицательность. Она зависит от того, в состав какого конкретного соединения входит данный атом, в окружении атомов каких элементов он находится.

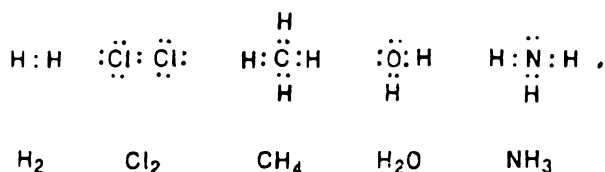
Предложено много (около 20) шкал электроотрицательности, в основу которых положены различные свойства веществ (длина и энергия связи и т. д.). Они дают неодинаковые значения, но расположение элементов в порядке возрастания χ в основном сохраняется.

2. Ионная и ковалентная связи — как основные типы 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.

Из атомов элементов главных подгрупп обычно получают ионы, имеющие электронную конфигурацию атомов благородных газов. Химическая связь, образованная за счет кулоновских сил притяжения между противоположно заряженными ионами, называется *ионной*. Ионная связь характерна для неорганических солей, которые в твердом состоянии существуют в виде кристаллов (ионные кристаллы). Типичными представителями ионных соединений являются галогениды щелочных металлов. Далее будет показано, что полный переход электронов от одного атома к другому никогда не происходит и 100%-ной ионной связи не бывает.

Известно много молекул, которые образуются из атомов, имеющих одинаковые или близкие электроотрицательности (H_2 ,

Cl₂, CH₄ и др.). В 1907 г. Н. А. Морозов (Россия) и позднее в 1916–1918 гг. Льюис и Ленгмюр (США) ввели представление об образовании химической связи за счет общих пар электронов. Общая электронная пара формируется из валентных электронов связываемых атомов. Было принято обозначать валентные электроны точками, тогда химические связи в молекулах можно изобразить так:



Химическую связь, образованную электронами, принадлежащими обоим связываемым 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 соединений. Соединений с неполярной ковалентной связью и связью, близкой к чисто ионной, существует немного.

При ионном характере связывания атомов электрическое поле иона действует одинаково во всех направлениях, и его воздействие на заряженные частицы не зависит от их числа. Поэтому ионная связь не имеет направленности и ненасыщенна. Ковалентные связи, наоборот, действуют только между соединенными ими атомами, т.е. они насыщаемы. Эти связи имеют направленность, т.е. валентные углы имеют определенные значения.

Представление об электронных парах в молекулах позволяет объяснить валентные углы и геометрическую форму – конфигурацию молекул. Простой метод определения конфигурации молекул предложен канадским физикохимиком Гиллеспи. В основе этого метода лежит *модель отталкивания локализованных электронных пар* валентной оболочки атомов. Предполагается, что каждая пара электронов, окружающих данный атом, образует электронное облако. Электронные облака связываемых атомов вследствие взаимного отталкивания 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 пар

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

Здесь выражения «треугольник», «тетраэдр» и другие указывают фигуру, к вершине которой направлены оси симметрии электронных облаков, если рассматриваемый атом помещен в центре фигуры, которую образуют остальные атомы (молекулы).

Иную конфигурацию приобретают молекулы, если в них имеются электронные пары, не образующие связь — *неподеленные электронные пары*. Так, молекула аммиака при тетраэдрическом расположении электронных пар (четырех) вокруг атома азота (см. формулу выше) имеет пирамидальное строение, так как одна вершина в тетраэдре занята не атомом, а неподеленной парой электронов (рис. 1.26). На рис. 1.26 облако электронной пары изображено как вытянутая фигура, упирающаяся узким концом в ядро (в разд. 2.5 дано квантово-механическое объяснение такой формы).

Рассмотренная модель отталкивания электронных пар была уточнена Гиллеспи 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 рассмотренной простой модели.

Метод Гиллеспи полезен для объяснения и предсказания строения различных молекул. Некоторые примеры его применения приведены на рис. 1.26.

3. Дипольный момент молекул. Представим себе, что можно найти «центры тяжести» отрицательных и положительных частей молекулы. Тогда условно все вещества можно разбить на две группы. Одну группу составляют те, в молекулах которых оба «центра тяжести» совпадают. Такие молекулы называют *неполярными*. К ним относятся все ковалентные 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 входят все вещества, у которых «центры тяжести» зарядов в молекуле не совпадают, молекулы которых характеризуются электрической асимметрией. Эти молекулы называют *полярными*. К ним относятся молекулы вида AB , в которых элементы A и B имеют различную электроотрицательность, и многие более сложные молекулы. Систему из двух разноименных электрических зарядов, равных по абсолютной величине, называют *диполем*.

Полярность молекулы (и полярность связи) характеризуется

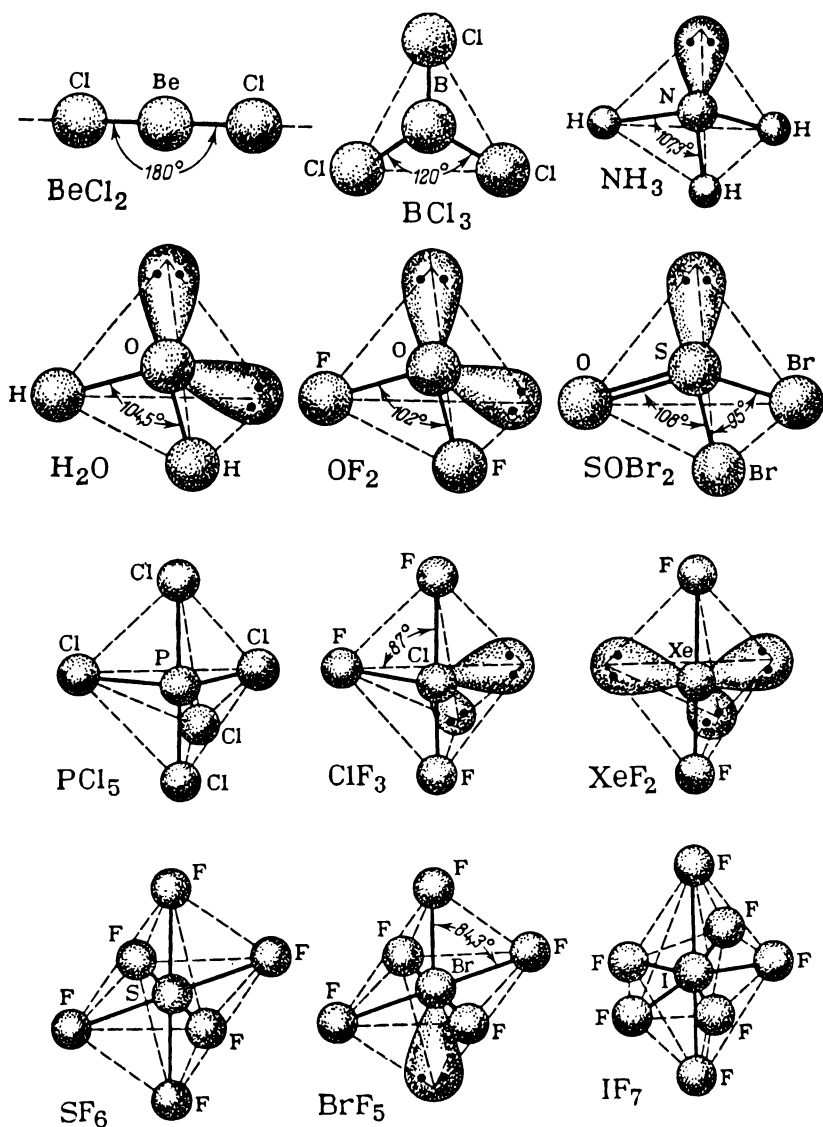


Рис. 1.26. Конфигурации различных молекул
дипольным моментом молекулы (или связи). Для системы из двух
частиц дипольный момент μ равен:

$$\mu = ql,$$

где q — абсолютное значение положительных и отрицательных зарядов;
 l — расстояние между центрами 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 величина μ невелика.

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

Энергия электрического поля в конденсаторе U выражается соотношением:

$$U = 1/2 c V^2,$$

где V — напряжение на обкладках конденсатора.

Из приведенного уравнения видно, что конденсатор в среде вещества имеет больший запас энергии, чем в вакууме ($\epsilon > 1$). Это обусловлено тем, что под действием электрического поля происходит поляризация среды — ориентация диполей и деформация молекул. Первый эффект зависит от температуры, второй — не зависит.

Температурную зависимость относительной диэлектрической проницаемости вещества ϵ выражает уравнение Ланжевена — Дебая:

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

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

Измерив ϵ при двух температурах, с помощью уравнения Ланжевена — Дебая можно определить 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 полярность связи в группе сходных веществ. Так, в ряду HCl , HBr , HI дипольные моменты, а значит, полярность связи уменьшаются. Снижение μ в этом ряду объясняется уменьшением разности электроотрицательностей между галогеном и водородом (разность электроотрицательностей характеризует полярность 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	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	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	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	1,11

Рис. 1.27. Сравнение дипольных моментов водородных соединений элементов VII и V групп периодической системы

Параллелизм значений μ в двух сходных рядах соединений иллюстрирует рис. 1.27.

Дипольный момент многоатомной молекулы можно считать равным векторной сумме дипольных моментов всех ее связей (пренебрегая их взаимным влиянием). Векторное сложение дипольных моментов связей иллюстрирует рис. 1.28; во всех случаях принято, что вектор направлен от зарядов «+» к «-» (заряды показывают полярность диполя).

Зная дипольный момент, можно определить тип химической связи (ионная, полярная или ковалентная) и геометрическую структуру молекулы.

4. Эффективные заряды. При образовании химической связи электронная плотность у атомов меняется. Так, при связывании двух атомов элементов, имеющих различные электроотрицательности, атом более электроотрицательного элемента притягивает электроны сильнее, чем атом менее электроотрицательного элемента. В результате электронная плотность в молекуле распределяется вдоль химической связи асимметрично. Изменение электронной плотности у атома, связанного в молекуле, 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 чисто ковалентную молекулу, $\delta = 0$, поскольку в таких молекулах распределение электронной плотности между связанными атомами абсолютно симметрично. В ионной молекуле эффективный заряд атомов равен заряду ионов.

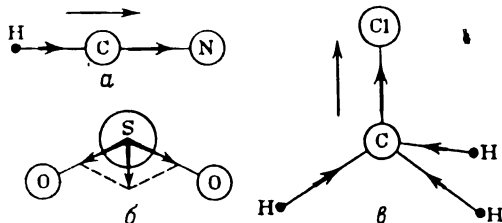
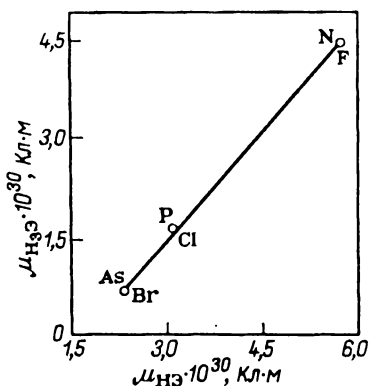


Рис. 1.28. Сложение дипольных моментов связей в молекулах HCN, SO₂ и CH₃Cl

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 ₂ Cl ₂	Cl	-0,1		Br	-0,3
C ₂ H ₄ Cl 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 ₂ S	S	-0,2	GeH ₄	Ge	+0,2
SO ₂	S	-0,1	GeO ₂	Ge	+1,0
SCl ₂	S	+0,2	K ₂ Cr ₂ O ₇	Cr	+0,1
CaSO ₄	S	+0,4	K ₂ CrO ₄	Cr	+0,2
KMnO ₄	Mn	+0,3	CrCl ₃	Cr	+1,3
CaTiO ₃	Ca	+1,5	CrCl ₂	Cr	+1,9

Для всех других (полярных) молекул он имеет промежуточные значения.

Эффективный заряд можно рассматривать как меру полярности ковалентной связи. Так, расчет, осуществленный на основании рентгеновских спектров поглощения, для хлороводорода дал следующие значения: $\delta_{\text{H}} = +0,2$; $\delta_{\text{Cl}} = -0,2$. Можно сказать, что связь в молекуле HCl примерно на 20% имеет ионный характер, т. е. близка к ковалентной. В молекуле же NaCl, для которой $\delta_{\text{Na}} = +0,8$, $\delta_{\text{Cl}} = -0,8$, химическая связь, наоборот, ближе к ионной.

Значение δ для атомов-аналогов в однотипных соединениях меняется закономерно. Так, в ряду НГ имеем: $\delta_{\text{F}} = -0,45$, $\delta_{\text{Cl}} = -0,2$, $\delta_{\text{Br}} = -0,12$, $\delta_{\text{I}} = -0,05$.

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. Приведенные значения δ ориентировочные, 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 (см. ряд $\text{Cr}^{+2}\text{Cl}_2 - \text{Cr}^{+3}\text{Cl}_3 - \text{K}_2\text{Cr}^{+6}\text{O}_4$), т. е. чем выше степень окисления, тем больше доля ковалентной связи (что обусловлено уменьшением полярности связей по мере увеличения их числа).

2.5. КОВАЛЕНТНАЯ СВЯЗЬ. КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ МОЛЕКУЛ

Причины образования связи между атомами удалось установить лишь с помощью квантовой механики. В 1927 г. (через год после опубликования уравнения Шредингера) появилась работа физиков Гейтлера и Лондона (Германия), посвященная квантово-механическому расчету молекулы водорода. Эта работа положила начало применению квантовой механики для решения химических проблем. Так возникла новая область науки – *квантовая химия*, решающая химические проблемы с помощью квантовой механики. Кратко рассмотрим принципы квантово-механических расчетов в химии.

1. Решение уравнения Шредингера с использованием приближенных выражений волновых функций. Из уравнения Шредингера (1.25) выразим полную энергию системы E , причем умножим обе части уравнения (1.25) на ψ (волновая функция) и перенесем E в левую часть:

$$E = \hat{H}\psi/\psi^2. \quad (1.41)$$

С помощью этого уравнения можно вычислить энергию системы E , если известна волновая функция ψ . Однако, как указывалось выше, точную ψ -функцию можно найти только для одноэлектронных систем. Поэтому для вычисления E интегрируют числитель и знаменатель (1.41) по всему трехмерному пространству:

$$E = \int \hat{H}\psi dv / \int \psi^2 dv, \quad (1.42)$$

где dv – элемент объема.

Соотношение (1.42) можно назвать основным рабочим уравнением квантовой химии. При решении (1.42) используют приближенные выражения для ψ -функции. Приближенные функции ψ находят *вариационным методом*. Согласно этому методу ближе всего к истинному то выражение для ψ , которое при подстановке в (1.42) дает наименьшее значение энергии E . При этом ψ представляют в виде суммы

$$\psi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + \dots + c_n\varphi_n, \quad (1.43)$$

где φ_i – функции, зависящие от координат пространства; c_i – коэффициенты.

Выражения для φ выбирают на основании каких-либо предположений, касающихся рассматриваемой системы. Например, в рассмотренном ниже методе молекулярных орбиталей в качестве φ берут волновые функции валентных электронов в свободных атомах. Коэффициенты c должны соответствовать минимуму энергии системы, т. е. должны выполняться соотношения

$$\partial E/\partial c_1 = 0; \partial E/\partial c_2 = 0; \dots; \partial E/\partial c_n = 0, \quad (1.44)$$

которые лежат в основе вариационного метода. Таким образом

находят значения коэффициентов c , дающие наилучшее (наиболее близкое к истинному) выражение ψ -функции, заданной уравнением (1.43).

Набор функций φ , входящих в формулу (1.43), называют *базисом*. Чем больше базис, тем точнее расчет (но более трудоемко). Расчет энергии молекулы по уравнению (1.42) сводится к вычислению множества интегралов, число которых сильно возрастает с увеличением числа членов в уравнении (1.43). Число интегралов приблизительно пропорционально четвертой степени числа электронов в рассматриваемой молекуле и даже для сравнительно небольших молекул достигает сотен тысяч. Хотя вычисление интегралов – это обычная операция ЭВМ, но при таком их числе очень возрастают затраты машинного времени.

Полный расчет по формулам (1.42)–(1.44) без их упрощения дает высокоточные результаты*, но требует очень большой затраты машинного (ЭВМ) времени. Поэтому в квантовой химии чаще применяют разные варианты упрощенных методов, в которых обычно пренебрегают некоторыми интегралами (точность расчета уменьшается).

Если сумма (1.43) содержит мало членов, вычисления упрощаются и результат имеет более ясный физический смысл. Следует иметь в виду, что в этом случае полученное значение энергии системы может быть близко к истинному, если функция ψ соответствует реальному состоянию системы (что можно достигнуть только при правильном выборе φ).

2. Кривые $E = f(r)$ для молекул. Прежде чем перейти к изложению результатов квантово-механического рассмотрения молекул, необходимо познаться 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, когда 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 достижения некоторого равновесного расстояния r_0 . При дальнейшем уменьшении r энергия начинает возрастать, что обусловлено действием сил отталкивания, которые достаточно велики при малых расстояниях между

* Такой метод расчета называется *ab initio* (читается «аб иницио»), что в переводе с латыни означает «с начала»; часто говорят «из первых принципов»).

атомами. Графическая зависимость энергии от r выражается кривой 1, имеющей минимум (рис. 1.29).

Если атомы не могут соединяться в молекулу, то при всех значениях r преобладают силы отталкивания (отталкивание электронных оболочек и ядер). Для таких систем кривая $E = f(r)$ с уменьшением r монотонно поднимается вверх.

Молекула в невозбужденном состоянии имеет минимальную энергию. При этом ядра атомов совершают колебания относительно равновесного положения r_0 . Кривая $E = f(r)$ молекулы характеризует сумму энергетических изменений с уменьшением расстояния между атомными ядрами при образовании молекулы. За вычетом появляющейся при сближении атомов небольшой нулевой энергии ϵ_0 колебаний ядер около положения равновесия изменение энергии системы представляет собой сумму изменений полной энергии электронов и потенциальной энергии взаимодействия атомных ядер. Эта сумма E_0 для равновесного расстояния r_0 отличается от энергии образования химической связи $E_{св}$ на величину ϵ_0 , т. е. $E_0 = E_{св} - \epsilon_0$.

Кривые $E = f(r)$ молекул определяют экспериментально из молекулярных спектров. Квантово-механический расчет энергии электронов в молекуле по уравнению (1.42) для различных значений r позволяет найти теоретически кривую $E = f(r)$ 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). Нулевая энергия колебаний ядер в молекуле водорода, которая содержит наиболее легкие ядра, сравнительно велика, она составляет 0,2725 эВ. Следовательно

$$E_0 = -E_{св} - \epsilon_0 = -4,4780 - 0,2725 = -4,7505 \text{ эВ.}$$

В данном расчете значение энергии связи берется со знаком минус, так как при разрыве молекулы эта энергия выделяется (в атоме водорода в отличие от молекулы имеется только одно ядро, и поэтому колебания невозможны).

3. Результаты квантово-механического рассмотрения молекулы водорода по Гейтлеру и Лондону. В молекуле водорода имеются два электрона, движущиеся в поле двух ядер (протонов). Если обозначить расстояния между частицами, как это дано на рис. 1.30, то выражение для потенциальной энергии молекулы водорода следует записать в виде

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

При построении волновой функции электронов в молекуле водорода Гейтлер и Лондон приняли за основу волновую функцию

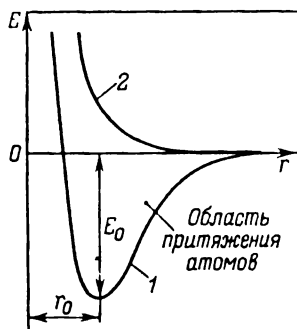


Рис. 1.29. Кривые энергии устойчивой молекулы (1) и системы из двух атомов, между которыми не образуется химическая связь (2)

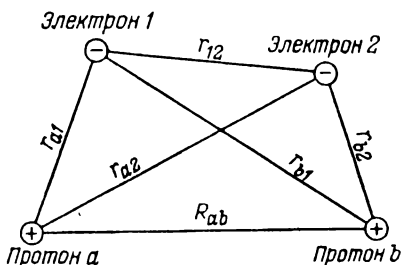


Рис. 1.30. Расстояния между частицами в молекуле водорода

электрона в атоме водорода, находящемся в основном состоянии — в $1s$ -состоянии. Эта волновая функция определяется соотношением

$$\psi_{1s} = (\pi a_0^3)^{-1/2} e^{-r/a_0}, \quad (1.45)$$

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

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

$$\psi = \psi_a(1) \cdot \psi_b(2). \quad (1.46)$$

Здесь использованы введенные на рис. 1.30 обозначения: электрон 1, движущийся около ядра a , и электрон 2, движущийся около ядра b .

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 записать

$$\psi = \psi_b(1) \cdot \psi_a(2). \quad (1.47)$$

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 в соответствии с обоими соотношениями (1.46) и (1.47). Ими была «сконструирована» волновая функция электронов в молекуле водорода, являющаяся *линейной комбинацией* функций (1.46) и (1.47):

$$\psi = c_1 \psi_a(1) \cdot \psi_b(2) + c_2 \psi_b(1) \cdot \psi_a(2). \quad (1.48)$$

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

Применение вариационного метода дает два решения системы уравнений (1.44): в одном варианте $c_1 = c_2$, 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 симметричную и антисимметричную функции):

$$\psi_S = c_S [\psi_a(1) \cdot \psi_b(2) + \psi_b(1) \cdot \psi_a(2)] \quad (1.49)$$

$$\psi_A = c_A [\psi_a(1) \cdot \psi_b(2) - \psi_b(1) \cdot \psi_a(2)]. \quad (1.50)$$

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 для ядер, так и для электронов. Наоборот, при подобной перестановке для функции ψ_A происходит изменение ее знака, поэтому функция ψ_A называется *антисимметричной*.

Физический смысл симметричной и антисимметричной волновых функций можно установить на основе принципа Паули. Согласно этому принципу в атомной или молекулярной системе не может быть двух электронов, у которых все четыре квантовых числа были бы одинаковыми. Поскольку квантовые числа определяют вид волновой функции, характеризующей состояние электрона, то, следовательно, согласно принципу Паули в одной системе не может быть двух электронов в одинаковом состоянии. Так как 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 Шре-

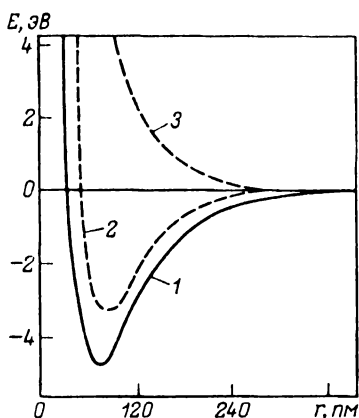


Рис. 1.31. Экспериментальная (1) и теоретические (2, 3) кривые энергии молекулы водорода.

Теоретические кривые рассчитаны с помощью симметричной (2) и антисимметричной (3) волновых функций

дингера волновые функции атома водорода (1.45), из которых составлена функция (1.48), не учитывают спин электрона. Чтобы электроны в молекуле, движение которых выражается симметричной ψ_s -функцией, отличались по состоянию, они должны иметь различные спиновые квантовые числа, т. е. эти электроны должны иметь противоположно направленные,

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

Результаты расчета энергии электронов в молекуле H_2 представлены на рис. 1.31. Кривые 2 и 3 соответствуют выражениям (1.49) и (1.50), причем кривая, полученная с помощью симметричной волновой функции, имеет вид, характерный для устойчивой молекулы, — она показывает образование химической связи. Вычисленные по методу Гейтлера и Лондона равновесное расстояние между атомами водорода r_0 составляет 86,9 пм, а энергия молекулы $E_0 = 3,14$ эВ. Наиболее точный эксперимент (спектроскопия) 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 неизменных волновых функций атомов и не учитывающей в явном виде взаимного отталкивания электронов, такое совпадение можно считать вполне удовлетворительным.

Расчет Гейтлера и Лондона дает количественное объяснение химической связи на основе квантовой механики. Он показывает, 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 движение электронов около обоих ядер. Движение электронов около обоих ядер приводит к значительному увеличению плотности электронного облака в пространстве между ядрами, что, в свою очередь, вызывает «стягивание» положительно заряженных ядер. Такое притяжение уменьшает потенциальную энергию электронов, а следовательно, и потен-

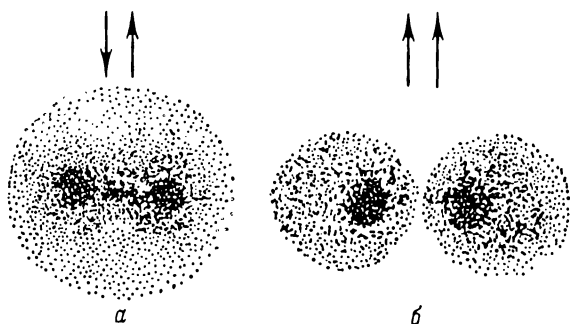


Рис. 1.32. Электронные облака атомов водорода при различной взаимной ориентации спинов электронов:

a – антипараллельные спины, атомы соединяются в молекулу; *б* – параллельные спины, атомы отталкиваются

циальную энергию системы – возникает химическая связь *. Следовательно, образование химической связи объясняется понижением потенциальной энергии электронов, обусловленным увеличением плотности электронного облака в пространстве между атомными ядрами.

На рис. 1.32 показано распределение электронной плотности в системе, состоящей из двух атомных ядер и двух электронов, вычисленное при помощи волновых функций (1.49) и (1.50) (напомним, что плотность электронного облака определяется квадратом волновой функции). Участки с большей плотностью электронного облака на рис. 1.32 более темные. Так как волновые функции электронов с антипараллельными спинами складываются, то плотность электронного облака между ядрами возрастает, в этом случае говорят, что электронные облака (точнее, волновые функции) *перекрывают* друг друга.

Перекрытие электронных облаков нельзя рассматривать как простое наложение электронного облака одного изолированного атома на электронное облако другого изолированного атома. Поскольку при образовании химической связи волновые функции складываются, электронная плотность между атомами, определяемая величиной ψ^2 , 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, содержащей электроны с параллельными

* 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, в которой 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 $\Delta E = -\Delta T$.

спинами, плотность электронного облака между атомами снижается до нуля – электроны выталкиваются из пространства между ядрами, и химической связи не возникает.

Квантово-механический расчет молекулы водорода, выполненный впервые Гейтлером и Лондоном с помощью приближенной функции (1.49), в дальнейшем неоднократно осуществлялся другими учеными, которые использовали более сложные выражения для волновой функции (принимались во внимание деформация электронных оболочек атомов, отталкивание электронов и др.). В последних работах достигнуто совпадение рассчитанной величины энергии системы 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, использование приближенных методов позволяет провести расчет для молекулы водорода с весьма высокой точностью.

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 квантово-механический 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 приводя данный расчет, поясним его результат. Присоединение третьего атома к H_2 не происходит, поскольку условием для перекрывания электронных облаков, которое дает химическая 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 действуют силы отталкивания, подобные тем, которые появляются при сближении двух атомов водорода с параллельными спинами.

4. Валентность атомов. Метод валентных связей. Гейтлер и Лондон рассмотрели также взаимодействие двух атомов He. В этой системе невозможно образование химической связи, так как в ней имеются две пары электронов с одинаковыми спинами. Каждый электрон в системе He – He имеет «соседа» в том же квантовом состоянии, поэтому два атома He не образуют устойчивую молекулу.

Электронное строение атома He может быть выражено схемой, представленной на рис. 1.33, которая показывает, что два электрона находятся в одной квантовой ячейке. Два электрона с противоположными спинами, занимающие одну орбиталь, называются *спаренными*.

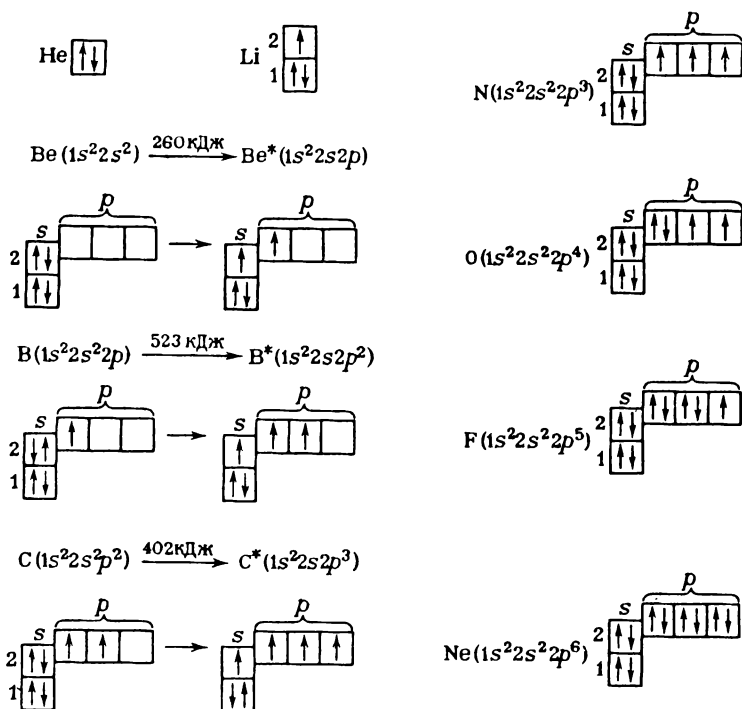


Рис. 1.33. Распределение электронов в атомах гелия и элементов второго периода по орбиталям (квантовым ячейкам)

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 He являются спаренными.

Далее рассмотрим взаимодействие двух атомов Li. Электронное строение атома лития ($1s^2 2s$) таково (см. рис. 1.33), что в этом атоме имеется один неспаренный $2s$ -электрон, поэтому за счет спаривания таких 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, из-за чего связь Li—Li значительно более длинная (267 пм), чем связь H—H (74 пм); кроме того, две пары электронов первого слоя в молекуле Li_2 сильно экранируют ядра и отталкиваются друг от друга. Все это приводит к значительному ослаблению связи Li—Li.

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

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

Л и т и й, как уже указывалось, имеет один неспаренный электрон, поэтому его валентность равна единице.

Б е р и л л и й, как видно из рис. 1.33, в основном состоянии не имеет неспаренных электронов, поэтому его валентность равна нулю. Однако при передаче атому бериллия некоторого количества энергии (260 кДж/моль) он переходит 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 (напомним, что энергия одинарной связи имеет значение порядка 400 кДж).

Б о р в основном состоянии имеет один неспаренный $2p$ -электрон и, значит, атом бора имеет валентность, равную единице. Однако одновалентное состояние для бора не характерно, поскольку при не очень большом энергетическом воздействии атом переходит в возбужденное состояние (см. рис. 1.33); в этом состоянии его валентность равна трем.

У г л е р о д а электронное строение атома соответствует распределению электронов по орбиталям, в котором, согласно правилу Хунда, имеются два одиночных электрона. Однако валентность два для углерода не характерна*, поскольку сравнительно легко осуществляется переход его атома в возбужденное состояние, в котором его валентность равна четырем (см. рис. 1.33). Так же, как и для атома Ве и В, энергия возбуждения атома углерода компенсируется энергией образования двух дополнительных химических связей.

* Как показано ниже, в молекуле CO углерод не двухвалентен.

Азот в основном состоянии в соответствии с правилом Хунда имеет три одиночных p -электрона (см. рис. 1.33), поэтому его валентность равна трем. Следует отметить, что этот азот не проявляет валентность, равную пяти. Для этого потребовалось бы переведение электронов на более высокий энергетический уровень (третий), 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 рис. 1.33, проявляет валентность, равную двум.

Фтор имеет только один неспаренный электрон, поэтому он одновалентен.

У неона электронное строение атома и распределение электронов по орбиталям таковы, что в его атоме нет неспаренных электронов. Подобно гелию неон не образует молекул с другими атомами; его валентность равна нулю. Для перевода атома Ne в возбужденное состояние необходима очень большая энергия, так как возбуждение сопряжено с переходом электронов на более высокий энергетический уровень.

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 с тем, что их внешние электроны находятся на втором слое, в котором имеются только четыре орбитали. Поэтому данные элементы не могут проявлять высокие валентности (больше 4), 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 метод ВС). Значительный вклад в создание и развитие метода валентных связей внесли физикохимики Слэтер и Полинг (США).

Основные положения метода валентных связей следующие.

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

2. Связь располагается в том направлении, в котором воз-

можность перекрывания волновых функций электронов, образующих связь, наибольшая. Это означает, что угол между связями в молекулах должен быть близок к углу между образующими связи электронными облаками.

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. Направленность ковалентной связи. Как указано выше, ковалентная связь имеет направленность. Квантовомеханическое объяснение направленности ковалентной связи основано на учете формы различных орбиталей. Здесь отметим, что атомы элементов второго и последующих периодов можно рассматривать как состоящие из остова, содержащего внутренние электронные слои, и внешних (валентных) электронов, которые вносят основной вклад в образование химической связи. Поэтому далее при описании строения молекул принимаем во внимание только орбитали валентных электронов.

Рассмотрим молекулы 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 $1s$ -электроны. Угол между связями, образованными p -электронами, должен быть близок к углу между орбиталями 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 $104,5^\circ$ (рис. 1.34а). 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, что 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 (см. рис. 1.34б). Экспериментальное значение угла между связями в молекуле NH_3 равно $107,3^\circ$. Отличие действительного значения угла от приведенного на схеме обусловлено теми же причинами, что и для молекулы H_2O . Влияние побочных факторов уменьшается при возрастании размера атома. В соединениях PH_3 , AsH_3 и SbH_3 углы между связями составляют соответственно $93,3$, $91,8$ и $91,3^\circ$.

Таким образом, связи, образованные p -орбиталями, располагаются под углом 90° друг к другу (если не принимать во внимание влияние других факторов).

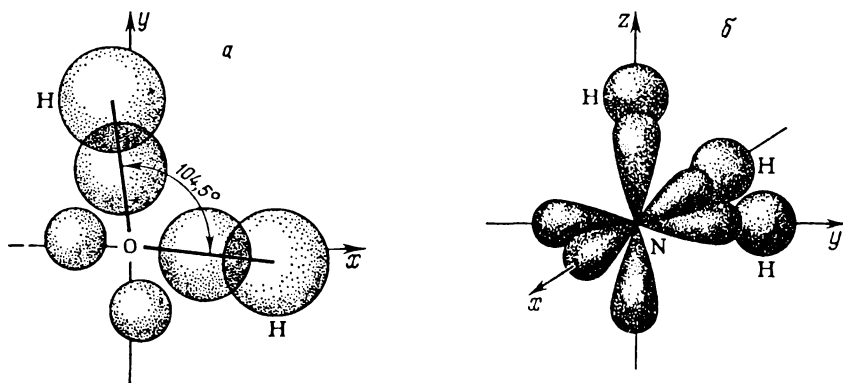


Рис. 1.34. Перекрывание атомных орбиталей при образовании молекул H_2O (а) и NH_3 (б)

Более сложная зависимость имеет место при образовании связей атомом углерода. Атом углерода в возбужденном состоянии обладает четырьмя неспаренными электронами — одним s -электроном и тремя p -электронами. В соответствии с этим можно ожидать, что атом углерода должен образовывать 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, чем связь, образованная s -электроном, так как в отличие от s -орбиталей p -орбитали имеют вытянутую от ядра форму и сильнее перекрывают орбитали других атомов, образующих связь с углеродом. Вместе с тем установлено, что все связи атома углерода равноценны и направлены к вершинам тетраэдра (угол между ними составляет $109,5^\circ$).

Теоретическое объяснение этого факта было предложено Слэтером 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*.

Квантовый расчет, показывающий, что орбитали с различной симметрией в свободном атоме при образовании химической связи принимают одинаковую форму, называется *гибридизацией атомных орбиталей*. Часто термином «гибридизация» обозначают расположение электронных облаков в молекуле, соответствующее данному приближенному расчету. Волновая функция гибридной орбитали составляется из волновых функций валентных электронов, умноженных на некоторые коэффициенты. Так, волновые

функции гибридных орбиталей атома углерода, участвующие в образовании четырех связей, выражают четырьмя соотношениями вида

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

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

$$\psi_{\text{гнбр}(1)} = 1/\sqrt{2}(\psi_1 + \psi_2), \quad \psi_{\text{гнбр}(2)} = 1/\sqrt{2}(\psi_1 - \psi_2).$$

На рис. 1.35 показано соответствующее этим формулам построение гибридных волновых функций («-» и «+» означают знаки ψ -функции). При наложении составляющих волновых функций ψ_1 и ψ_2 с одинаковым знаком функций ψ_1 и ψ_2 абсолютное значение суммарной ψ -функции возрастает; если знаки разные, то в результате вычитания абсолютное значение суммарной ψ -функции уменьшается. Поэтому гибридные волновые функции имеют небольшое значение в одном направлении от ядра и большое – в противоположном направлении. Следовательно, гибридная орбиталь сильно вытянута в одну сторону от атомного ядра, что обуславливает гораздо более сильное перекрывание таких орбиталей орбиталями электронов, принадлежащих другим атомам, чем перекрывание орбиталей негибридизованных s - и p -электронов. В соответствии с третьим положением метода валентных связей это приводит к образованию более устойчивых молекул, чем при перекрывании негибридизованных орбиталей.

Четыре гибридные орбитали атома углерода расположены под углом $109,5^\circ$ друг к другу, они направлены к вершинам тет-

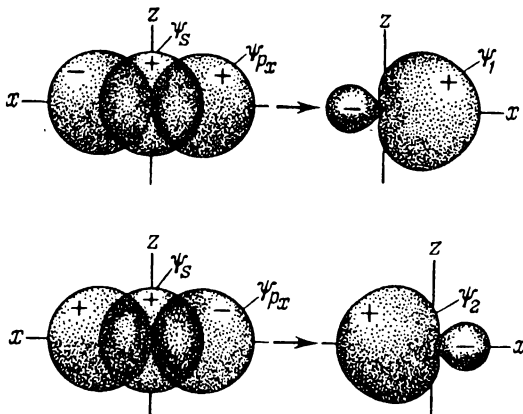
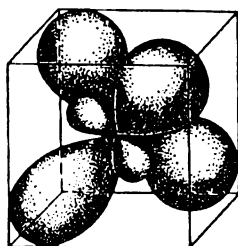


Рис. 1.35. Построение sp -гибридных орбиталей из s - и p -орбиталей

Рис. 1.36. Пространственное расположение гибридных орбиталей атома углерода



раздра, в центре которого находится атом углерода (рис. 1.36); 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 , $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ и других и их направленность под одинаковыми (тетраэдрическими) углами друг к другу.

Гибридизация атомных орбиталей характерна не только для соединений углерода. Представление о гибридизации необходимо использовать всегда при объяснении образования связей за счет электронов, которые в атомах принадлежат к разным орбиталям, не очень сильно отличающимся по энергии (значительное различие энергии электронов препятствует гибридизации).

Ниже рассмотрены основные типы гибридизации s - и p -орбиталей.

Гибридизация одной s - и одной p -орбитали (sp -гибридизация). Такой тип гибридизации реализуется при образовании галогенидов бериллия, цинка, кадмия и ртути. Атомы этих элементов в основном состоянии имеют во внешнем слое два спаренных s -электрона. При возбуждении один s -электрон переходит в p -состояние, таким образом, получаются два неспаренных электрона (s - и p -электроны). При образовании химической связи эти две различные орбитали преобразуются в две одинаковые гибридные орбитали (sp -орбитали), направленные под углом 180° друг к другу, т. е. две связи имеют противоположные направления (см. рис. 1.35). Экспериментальное определение структуры молекул BeF_2 , ZnF_2 , CdF_2 , HgF_2 (F – галоген) показало, что эти молекулы являются линейными и обе связи металла с атомами галогена имеют одинаковую длину.

Гибридизация одной s - и двух p -орбиталей (sp^2 -гибридизация). Такая гибридизация имеет место при образовании соединений бора. Как уже указывалось, возбужденный атом бора имеет три неспаренных электрона – один s -электрон и два p -электрона. Из трех орбиталей образуются три эквивалентные sp^2 -орбитали, расположенные в одной плоскости под углом 120° друг к другу (рис. 1.37). Действительно, как показывают экспериментальные исследования, молекулы таких соединений бора, как галогениды BF_3 , триметилбор $\text{B}(\text{CH}_3)_3$, борная кислота $\text{B}(\text{OH})_3$, имеют плос-

кое строение; 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, таким типом гибридизации объясняется валентность атома углерода. Образование sp^3 -гибридных связей характерно также для аналогов углерода — кремния и германия; связи, образуемые этими атомами, также имеют тетраэдрическую направленность.

Выше отмечалось, 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 не что иное, как гибридизация. Электронное строение молекул воды и аммиака выражается схемами, показанными на с. 91. 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 неполная.

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. 1.25). Принимая это во внимание, можно было бы ожидать, что $\mu(NF_3)$ больше, чем $\mu(NH_3)$. 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 дипольный момент связей и дипольный момент неподеленной пары имеют одинаковое направление, они складываются, в NF_3 направление этих дипольных моментов противоположное и они вычитаются. Вследствие этого молекула NF_3 имеет небольшой дипольный момент.

Помимо рассмотренных примеров гибридизации орбиталей 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 электронной конфигурацией $1s^2 2s^2 2p^3$, 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

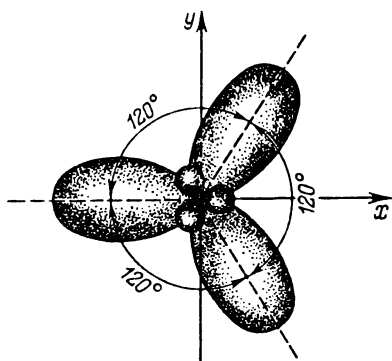


Рис. 1.37. Расположение электронных облаков при sp^2 -гибридизации

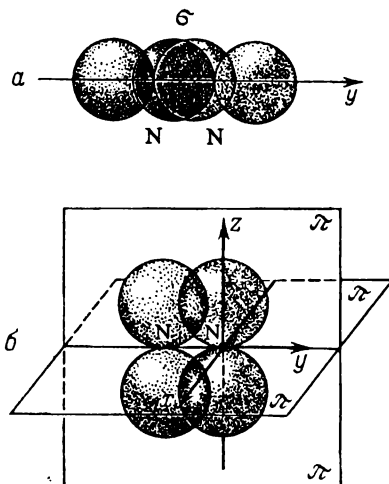


Рис. 1.38. Схема образования σ -связей (а) и π -связей (б) в молекуле N_2

по оси y . Тогда при достаточном сближении две $2p_y$ -орбитали перекрываются, образуя общее электронное облако, которое располагается вдоль оси, соединяющей ядра атомов (рис. 1.38). Ковалентная связь, образованная электронным облаком с максимальной плотностью на линии, соединяющей центры атомов, называется σ -связью.

Посмотрим, что происходит с другими неспаренными электронами атомов азота при их сближении. На рис. 1.38 представлены волновые функции $2p_z$ -электронов атомов азота. Их орбитали также перекрываются. Но в отличие от прямого перекрывания орбиталей при образовании σ -связи, здесь происходит боковое перекрывание. В результате образуются две области перекрывания, которые расположены по обе стороны от линии, соединяющей ядра атомов, при этом плоскость, проходящая через оси z и y , является плоскостью симметрии областей перекрывания. Ковалентная связь, образованная электронами, орбитали которых дают наибольшее перекрывание по обе стороны от линии, соединяющей центры атомов, называется π -связью.

Очевидно, что два $2p_x$ -электрона атомов азота образуют вторую π -связь, которая расположена около плоскости, проходящей через оси 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. 1.39). Такие связи встречаются редко, только в некото-

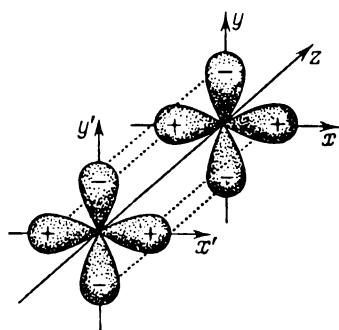


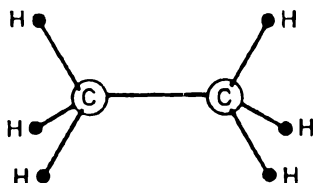
Рис. 1.39. Схема образования δ -связи.

Для большей ясности орбитали отодвинуты друг от друга, а направление их перекрывания показано точечным пунктиром, «+» и «-» знаки волновой функции

рых соединениях, в молекулах которых расположены рядом атомы d -элементов. Например, δ -связь имеется в ионе $(\text{Re}_2\text{Cl}_8)^{2-}$ между двумя атомами Re.

Рассмотрим химическую связь в некоторых соединениях углерода.

В молекуле этана C_2H_6



четыре связи атомов углерода образованы гибридными sp^3 -орбиталями, которые расположены под углом $109,5^\circ$ 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. При повороте одного из атомов вокруг данной оси распределение электронной плотности в σ -связи не изменится, т. е. не происходит деформирования и разрыва данной связи. Изложенное объясняет хорошо известный химикам факт свободного вращения атомов вокруг связи C-C, что объясняет отсутствие *цис-транс*-изомерии у производных этана и других органических соединений с одинарной связью между атомами углерода.

Иные связи 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.

При sp^2 -гибридизации электронные облака располагаются в одной плоскости под углом 120° друг к другу. Эти гибридные орбитали образуют три σ -связи — одну связь C-C и две связи

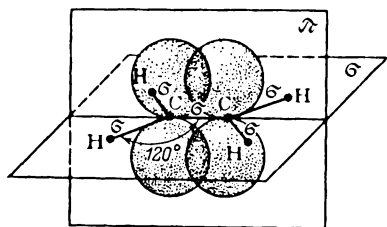


Рис. 1.40. Схема образования химических связей в молекуле C_2H_6

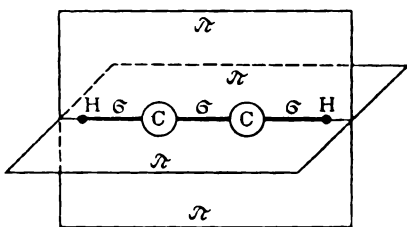


Рис. 1.41. Схема образования химических связей в молекуле C_2H_4

C—H, которые лежат в одной плоскости под углами 120° друг к другу.

Схема образующихся связей в молекуле C_2H_4 представлена на рис. 1.41.

Экспериментальное исследование показывает, что молекула C_2H_4 действительно имеет плоское строение. Очевидно, что оставшиеся негибризованные p -орбитали атомов углерода образуют π -связь.

Из-за стремления электронов разных связей отталкиваться друг от 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.

Из одной σ -связи и одной π -связи между атомами углерода формируется *двойная связь* $C=C$.

Таким образом, в молекуле этилена две связи между атомами углерода неодинаковы: одна из них σ -связь, другая — π -связь. Это объясняет особенности двойной связи в органических соединениях. Перекрытие 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 -связи между атомами углерода по сравнению с σ -связью 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

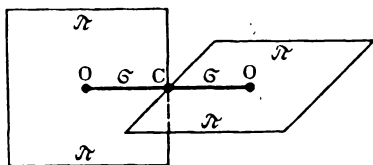


Рис. 1.42. Схема образования химических связей в молекуле CO_2

рис. 1.40, при повороте атома на 90° π -связь разорвется (σ -связь при этом останется без изменений). Поскольку разрыв π -связи требует значительной затраты энергии, свободное вращение вокруг связи $\text{C}=\text{C}$ в молекуле C_2H_4 невозможно, что проявляется в существовании *цис-транс*-изомерии производных этилена.

На рис. 1.41 схематически изображено расположение связей в молекуле ацетилена $\text{HC}\equiv\text{CH}$. В данной молекуле только две орбитали углеродного атома образуют гибридные орбитали — происходит sp -гибридизация. Две sp -гибридные орбитали расположены под углом 180° друг к другу; они образуют одну σ -связь между атомами углерода и две σ -связи $\text{C}-\text{H}$. Молекула C_2H_2 имеет линейную структуру. Две p -орбитали атома углерода, оставшиеся негибридизованными, располагаются под углом 90° друг к другу.

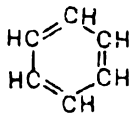
Эти орбитали образуют две π -связи между атомами углерода, электронные облака которых располагаются около двух взаимно перпендикулярных плоскостей.

В итоге одна σ -связь и две π -связи между атомами углерода формируют *тройную связь* $\text{C}\equiv\text{C}$.

sp -Гибридизация осуществляется также при образовании молекулы диоксида углерода CO_2 (рис. 1.42).

Две sp -гибридные орбитали углерода образуют две σ -связи с атомами кислорода, а оставшиеся негибридизованными p -орбитали углерода формируют 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 C и одним атомом H .

Как и при образовании молекулы этилена, в которой атомы углерода имеют трех соседей, в данном случае происходит

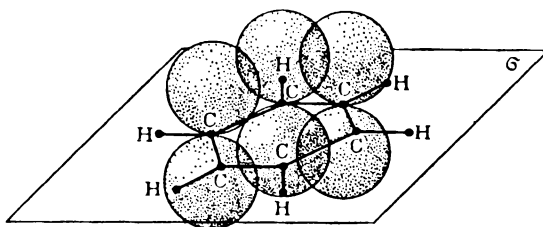


Рис. 1.43. Схема образования химических связей в молекуле C_6H_6 . Чтобы не загромождать чертеж, показаны только три p -орбитали

sp^2 -гибридизация. Три гибридные орбитали образуют три σ -связи — две с атомами С и одну с Н, которые располагаются в одной плоскости под углами 120° друг к другу. Этим объясняется плоское строение молекулы C_6H_6 , имеющей форму правильного шестиугольника. Орбитали негибризованных p -электронов в C_6H_6 , так же, как и в C_2H_4 , расположены перпендикулярно плоскости молекулы. На рис. 1.43 изображены поверхности волновых функций p -электронов атомов углерода в молекуле бензола. Как видно, каждая p -орбиталь перекрывается с двух сторон с другими p -орбиталями. 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*.

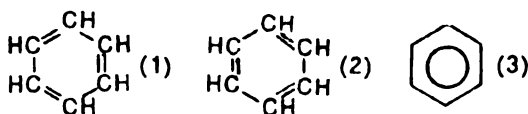
Вследствие движения электронов в молекуле C_6H_6 около всех углеродных атомов энергия электронов уменьшается, следовательно, прочность связи увеличивается. Это объясняет сравнительно малую реакционную способность бензола, который значительно менее склонен к реакциям присоединения, чем этилен и другие непредельные углеводороды.

Делокализацией электронов в бензольном кольце объясняются также свойства производных бензола. Замещающая один из атомов водорода в молекуле C_6H_6 какая-либо группа оказывает сильное влияние на вероятность введения следующего заместителя в одно из возможных положений бензольного кольца — *орто*, *мета* или *пара*.

Благодаря делокализации валентных электронов производные бензола образуют сравнительно устойчивые свободные радикалы, подобные трифенилметилу (см. разд. 2.1).

Так как π -связи в молекуле C_6H_6 делокализованы, 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 (1a) и (1б), поэтому было предложено изображать строение молекул C_6H_6 формулой (2):



[в формуле (2) кружок показывает делокализованную π -связь, обозначения атомов углерода и водорода принято не указывать].

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 и 134 ± 2 пм (рис. 1.44).

Формирование делокализованных электронных пар характерно не только для молекулы бензола, но и для молекул многих других органических соединений, в углеводородной цепи которых расположенные рядом атомы углерода имеют электроны, не участвующие в образовании σ -связей.

Как уже отмечалось, ни первая (1a), ни вторая (1б) структурные формулы (валентные схемы) бензола не отвечают действительному строению его молекулы. Это означает, что ни волновая функция ψ_1 , ни волновая функция ψ_2 , которые соответствуют локализованным связям, т. е. формулам (1a) и (1б), не описывает молекулу бензола, характеризующуюся наличием делокализованных π -связей. Лучшим приближением будет линейное сочетание ψ_1 и ψ_2 , предполагающее равенство длин всех связей:

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2. \quad (1.51)$$

Так как предельные структуры (1a) и (1б) получаются при перестановке одинарных и двойных связей, то $c_1 = c_2$. Функции ψ соответствует меньшее значение энергии, чем для ψ_1 и ψ_2 , т. е. ψ — это приближение к результатам точного решения уравнения Шредингера.

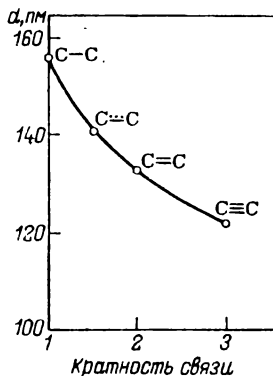


Рис. 1.44. Зависимость между длинами связей и их кратностью в молекулах этана (C—C), этилена (C=C), ацетилена (C≡C) и бензола (C $\cdots$ C)

Результат окажется еще более точным, если помимо этих двух валентных схем учитывать еще возможные три схемы (структурные формулы Дьюара):



(3)



(4)



(5)

В этом случае смешанная волновая функция примет вид:

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + c_3\psi_3 + c_4\psi_4 + c_5\psi_5, \quad (1.52)$$

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

Очевидно, что $c_3 = c_4 = c_5$, т. е. в формуле (1.52) коэффициенты имеют лишь два значения. Правда, энергия электронных состояний, отвечающих структурам (3), (4) и (5), выше, чем структур (1a) и (1б) (так как в структурах Дьюара одна из π -связей слабее остальных). Поэтому их вклад в величину ψ меньше, чем вклад первых двух структур. Это означает, что в первом приближении можно не принимать во внимание ψ_3 , ψ_4 и ψ_5 , ограничиваясь ψ_1 и ψ_2 . Подобный метод объяснения и расчета химической связи в молекулах получил название *метода наложения валентных схем (теории резонанса)*. В этом методе используют волновые функции вида

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

причем каждое слагаемое ψ_i отвечает определенному расположению связей в молекуле. С помощью вариационного метода можно вычислить энергию молекулы. Коэффициент c_i при каждой волновой функции ψ_i имеет тем большее значение, чем меньше энергия соответствующей ей структуры.

Метод наложения валентных схем, использующий различные варианты выражения волновой функции электронов в молекуле, например для C_6H_6 — менее точный вариант (1.51) и более точный (1.52), является лишь математическим приемом. Истинное распределение электронной плотности в молекуле, находящейся в данном энергетическом состоянии, вполне определенное и единственное, никаких 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 для сложных молекул с помощью метода валентных схем сопряжено с большими математическими и вычислительными трудностями. При числе делокализованных электронов в молекуле, равном n , число независимых валентных схем, которые следует учитывать в расчете, составит

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

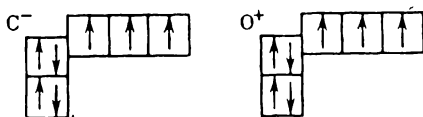
Например, число валентных схем для молекул нафталина $C_{10}H_8$ и антрацена $C_{14}H_{10}$ соответственно равно 42 и 429.

Вычисления для таких молекул очень сложны и могут быть выполнены только при большом числе допущений, что резко снижает достоверность полученных результатов.

В период развития теории резонанса (40-е и 50-е годы) некоторые химики без каких-либо квантово-механических 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 различных реакций одного и того же вещества приходилось пользоваться разными валентными схемами, что приводило к путанице и недоразумениям.

Делокализованные связи гораздо проще объясняет 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 таково, что между атомами С и О возможно образование двух химических связей, поскольку 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. 1.33). При соединении ионов C^- и O^+ образуется тройная связь, аналогичная связи в молекуле N_2 . Очевидно, что 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 углероду, и 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
Длина связи	113	110
Силовая постоянная, Н/м	1902	2296
Энергия ионизации, эВ	14,1	15,6
Энергия 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. 1.33). Оставшиеся в атоме кислорода два спаренных p -электрона могут образовать третью химическую связь, поскольку в атоме углерода имеется одна незаполненная p -орбиталь, которая может принять эту пару электронов.

Ковалентная связь, образованная неподеленной парой электронов, принадлежащей до образования связи одному из связываемых атомов и переходящая на свободную орбиталь другого атома, называется *донорно-акцепторной связью*. Атом, постав-

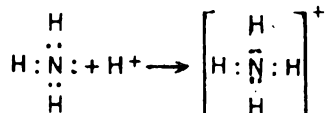
ляющий электронную пару, называют *донором*, атом, к которому эта пара перемещается — *акцептором*.

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

Нужно отметить, что приведенная схема образования химической связи в молекуле CO является лишь первым приближением. Переход одной электронной пары атома кислорода с удерживанием ее также 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. В следующем разделе дано более точное объяснение строения молекулы CO по методу молекулярных орбиталей, также приводящее к выводу, что связь в этой молекуле тройная.

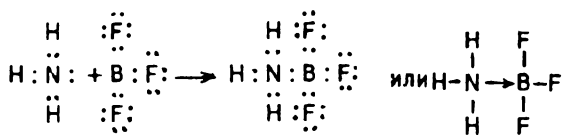
Рассмотрим еще несколько примеров молекул, содержащих донорно-акцепторную связь.

В молекуле NH_3 три электронные пары образуют три связи N—H, четвертая пара внешних электронов является неподеленной, она может дать связь с ионом водорода, в результате получается ион аммония NH_4^+ :

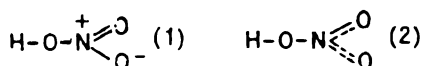


Таким образом, ион NH_4^+ имеет четыре ковалентных связи, т. е. азот здесь четырехвалентен. При этом все четыре связи N—H равноценны, т. е. электронная плотность равномерно распределена между ними.

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



В образующемся соединении азот и бор четырехвалентны. Четырехвалентный азот содержится также в азотной кислоте, формула (1) или (2):



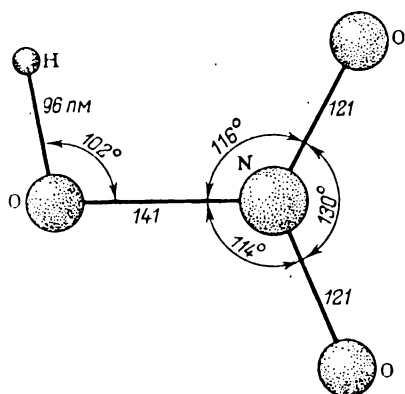
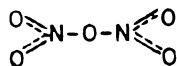


Рис. 1.45. Структура молекулы азотной кислоты

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

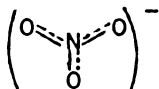
формула, показывающая, что четвертая связь делокализована и разделена поровну между двумя атомами кислорода, более точно выражает строение HNO_3 , чем первая формула. Структура молекулы HNO_3 показана на рис. 1.45. Как видно, структура молекулы находится в соответствии с приведенной выше формулой: связи $\text{N} \cdots \text{O}$ имеют одинаковую длину и короче, чем связь $\text{N}-\text{O}$.

Молекула оксида азота(V) N_2O_5 в изолированном состоянии (в парах) имеет строение, аналогичное строению HNO_3 , а именно

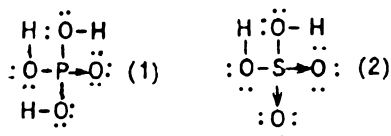


В отличие от парообразного оксида кристаллический оксид N_2O_5 — ионное соединение, имеющее строение $(\text{NO}_2)^+(\text{NO}_3)^-$, т. е. это нитрат нитрония. Здесь оба атома азота также четырехвалентны.

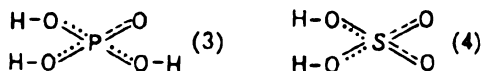
В плоском треугольном ионе $(\text{NO}_3)^-$ делокализованные π -связи равномерно распределены между всеми атомами кислорода:



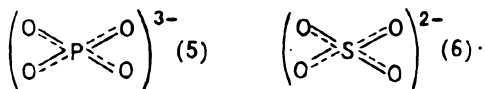
Донорно-акцепторная связь реализуется также в H_3PO_4 и H_2SO_4 ; электронное строение этих молекул может быть описано формулами (1) и (2) соответственно:



Атомы серы и фосфора в отличие от атома азота имеют во внешнем слое свободные *d*-орбитали, которые способны заполняться неподеленными электронными парами атомов кислорода. Таким образом, связи серы и фосфора с кислородом – средние между одинарными и двойными; электронное строение H_3PO_4 и H_2SO_4 лучше передают формулы (3) и (4) соответственно:



Эффективные заряды на атомах кислорода, входящих в H_3PO_4 и H_2SO_4 , и вклад атомов O в образование π -связей различные для связей Н–О и Р–О (либо S–O); это различие показано в формулах точечным и штриховым пунктиром. В ионах $(\text{PO}_4)^{3-}$ и $(\text{SO}_4)^{2-}$, имеющих тетраэдрическое строение, π -связи равноценны, это может быть выражено структурными формулами (5) и (6):



Сказанное относится и к другим кислородсодержащим кислотам элементов третьего и следующих за ним периодов. Азот не может быть пятивалентным. Очевидно, что невозможность проявлять валентность (число ковалентных связей), 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. Расчет строения молекул по методу валентных связей очень сложен. Кроме того, этот метод не рассматривает вклад неспаренных электронов в образование связи.

Установлено, что в процессе образования химической связи в некоторых молекулах 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 частица. Поскольку в H_2^+ имеется только один электрон, то очевидно, что в данной молекуле осуществляется одноэлектронная связь.

Неспаренные электроны имеются во многих многоатомных частицах. К таким частицам относятся свободные радикалы (см. разд. 2.1). Свободные радикалы – это частицы, содержащие

неспаренные электроны. Непарный электрон в свободных радикалах обозначают точкой около химической формулы, например $\cdot\text{CH}_3$. Радикалы обладают высокой реакционной способностью.

Неспаренные электроны имеются также в некоторых устойчивых молекулах: NO , NO_2 , ClO_2 , O_2 . Строение молекулы кислорода представляет особый интерес для теории химической связи.

Атом кислорода имеет два неспаренных электрона (см. рис. 1.33), поэтому по методу валентных связей можно было бы ожидать, что при соединении двух атомов O сформируются 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 есть 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 MO). Значительный вклад в его разработку внес Р. Малликен (США). В настоящее время метод MO является лучшим способом квантово-химической трактовки ковалентной связи.

Если в расчетах Гейтлера и Лондона используется волновая функция (1.48), которая описывает 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 $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$. Таким образом, считается, что каждый электрон в молекуле находится на определенной молекулярной орбитали, описываемой соответствующей волновой функцией. Каждой молекулярной орбитали отвечает определенная энергия. На одной молекулярной 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 MO 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

$$\psi_{\text{МО}} = c_1\varphi_{\text{АО},1} + c_2\varphi_{\text{АО},2} + \dots + c_n\varphi_{\text{АО},n}, \quad (1.53)$$

где $\varphi_{\text{АО}}$ – волновые функции (атомные орбитали) электронов атомов, из которых образована данная молекула; $c_1, c_2, \dots$ – коэффициенты.

Может возникнуть вопрос, насколько правомерно составлять волновую функцию электрона, находящегося в молекуле, из волновых функций электронов в свободных атомах. Такое приближе-

ние 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, суммарная энергия электронов для двух свободных атомов водорода равна $-2 \cdot 13,6 = -27,2$ эВ, а изменение энергии при образовании молекулы H_2 (энергия образования связи) составляет $-4,5$ эВ. Подобное соотношение характерно и для других молекул. Оно обусловлено тем, что образовавшаяся связь сравнительно мало влияет на движение электронов вблизи атомных ядер; в этой области взаимодействия электронов и ядер велико. Во-вторых, изменение электронных облаков при переходе свободных атомов в связанное состояние (молекулу) в некоторой мере учитывается подбором с помощью вариационного метода определенных значений коэффициентов c .

Рассмотрим в общих чертах наиболее простой вариант химического связывания, когда молекулярная орбиталь является линейной комбинацией двух атомных орбиталей одинаковых атомов. Обозначим молекулярные орбитали буквой ψ , а атомные φ ; атомы отметим цифрами 1 и 2, тогда можно записать следующее выражение молекулярной волновой функции, составленное из атомных волновых функций:

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

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:

$$\psi_1 = 1/\sqrt{2} (\varphi_1 + \varphi_2) \quad \text{и} \quad \psi_2 = 1/\sqrt{2} (\varphi_1 - \varphi_2) \quad (1.54)$$

Таким образом, метод молекулярных орбиталей показывает, что при связывании двух атомов в молекулу реализуются два состояния электрона — две молекулярные орбитали (им отвечают функции ψ_1 и ψ_2), одна с более низкой энергией E_1 , а другая с более высокой энергией E_2 . Это можно иллюстрировать энергетической диаграммой, представленной на рис. 1.46; 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 непосред-

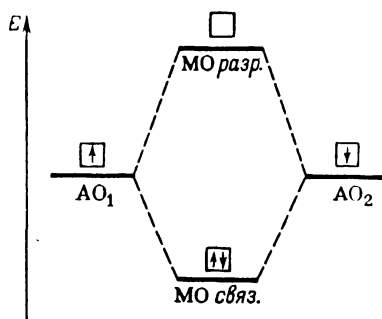


Рис. 1.46. Энергетическая диаграмма образования молекулярных орбиталей (МО) из двух атомных орбиталей (АО)

ственно 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 оцени-

вать вклад в химическую связь не только электронных пар, но и отдельных электронов.

Если при образовании молекулы из атомов электрон займет молекулярную орбиталь ψ_1 с низкой энергией, то полная энергия системы понизится, система перейдет в более устойчивое состояние, т. е. 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 электронов можно понять, если обратиться к математическим выражениям молекулярных волновых функций орбиталей. При сложении атомных волновых функций φ_1 и φ_2 волновая функция ψ (а следовательно, и ψ^2) в пространстве между 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 молекулярные σ - и π -орбитали. Образование различных молекулярных орбиталей показано схематически на рис. 1.47. Молекулярные σ -орбитали, образованные из атомных s -орбиталей, обозначены σ ; σ -орбитали, полученные из атомных p -орбиталей, обозначены σ_z (для двухатомных молекул принято считать ось z проходящей через ядра атомов); π -орбитали, образованные из атомных p_y - и p_x -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 молекулярная орбиталь: $\sigma 1s$, $\pi 2p_x$ 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 громоздкое и не отвечающее реальной действи-

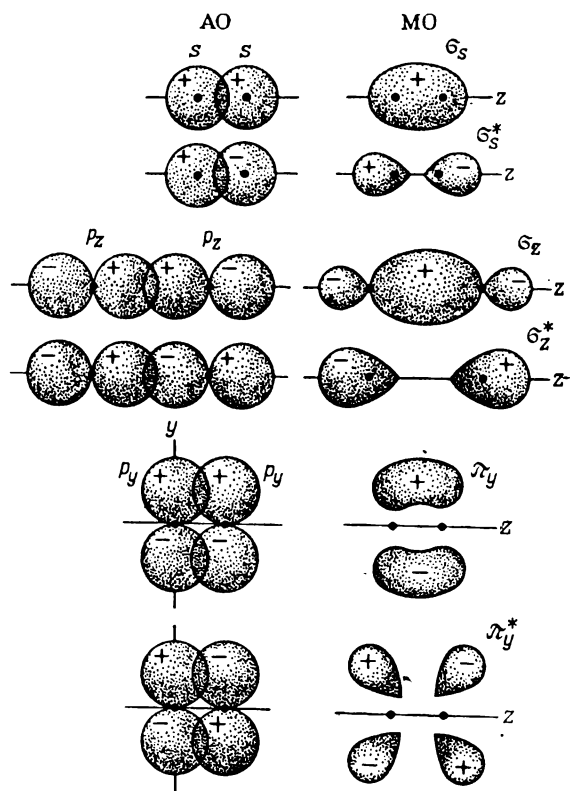


Рис. 1.47. Схема образования молекулярных орбиталей при перекрывании атомных s - и p -орбиталей ($\leftrightarrow$ и $\leftrightarrow^*$ знаки волновой функции)

тельности построение – метод наложения валентных схем, то теория МО в таких случаях просто использует многоцентровые молекулярные орбитали; соответствующие им электронные облака окружают несколько атомов, что обуславливает химическую связь. Такой подход значительно упрощает расчеты.

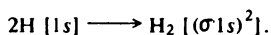
При использовании метода МО ЛКАО электронное строение молекул обычно рассматривают, исходя из определенного, известного из эксперимента расположения атомных ядер. Для системы атомных ядер, мысленно "закрепленной" в равновесных положениях, находят молекулярные орбитали и их уровни энергии. Затем "заселяют" МО электронами, учитывая при этом, что на каждой МО может находиться не более двух электронов. При записи устойчивого (основного) 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, составляемого из энергий всех связывающих и разрыхляющих электронов. Ориентировочно можно считать, что один разрыхляющий электрон сводит на нет действие одного связывающего электрона. Можно условно считать, что одинарная связь соответствует наличию в молекуле двух связывающих электронов, действие которых не уничтожено наличием разрыхляющих электронов.

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

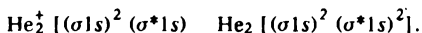


Эта запись означает, что из одной атомной $1s$ -орбитали образуется связывающая молекулярная σ -орбиталь. Аналогично можно показать процесс образования молекулы H_2 :



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

Обсудим возможность существования двух необычных молекул гелия — He_2^+ и He_2 . Их электронное строение таково:

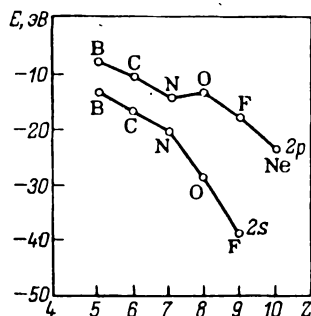


В первой, ионизированной молекуле He_2^+ три $1s$ -электрона атомов гелия переходят на молекулярные орбитали. Очевидно, что два из них заполняют связывающую $\sigma 1s$ -орбиталь, а третий электрон размещается на разрыхляющей $\sigma^* 1s$ -орбитали. Таким образом, в этой молекуле имеется два связывающих электрона и один разрыхляющий, в соответствии с приведенным выше правилом такая молекула должна быть устойчивой. 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 $1s$ -электронами. Два из них займут связывающую орбиталь и два — разрыхляющую. Поскольку один разрыхляющий электрон компенсирует действие одного связывающего электрона, то молекула He_2 не может существовать. Таким образом, метод МО, как и метод ВС, указывает на невозможность образования молекулы He_2 .

Далее рассмотрим строение двухатомных молекул, образованных из атомов элементов второго периода. Для этих молекул

Рис. 1.48. Изменение энергии атомных 2s- и 2p-орбиталей для атомов элементов второго периода



можно считать, что электроны первого электронного слоя (K-слой) не принимают участия в образовании химической связи. Они составляют остов, который в записи электронного строения молекулы обозначают буквой К.

Изучение молекулярных спектров показало, что молекулярные орбитали 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: энергетический уровень $\sigma 2p$ лежит выше $\pi 2p$. Это обусловлено закономерностью изменения энергии 2s- и 2p-электронов с ростом порядкового номера элемента. У атомов В, С и N энергии 2s- и 2p-электронов довольно близки (рис. 1.48), поэтому в точную волновую функцию $\sigma 2p_z$ -орбитали молекул, построенных из этих атомов, заметный вклад вносит также атомная 2s-орбиталь. Вклад 2s-орбитали повышает энергию молекулярной орбитали $\sigma 2p_z$, так как переход 2s-электрона на эту орбиталь требует затраты энергии. В результате энергия орбитали $\sigma 2p_z$ становится выше энергии орбиталей $\pi 2p_x$ и $\pi 2p_y$.

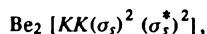
Указанная последовательность определяет порядок заполнения молекулярных орбиталей, а именно, при образовании молекулы электроны располагаются на орбиталях с наиболее низкой энергией.

В соответствии с изложенным процесс образования молекулы Li_2 записывается так:



В молекуле Li_2 имеется два связывающих электрона, что соответствует одинарной связи.

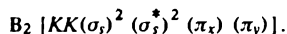
Молекула Be_2 должна иметь электронную конфигурацию



согласно которой на молекулярных орбиталях располагаются четыре электрона — по два от каждого атома. В такой молекуле число связывающих и разрыхляющих электронов одинаково, по-

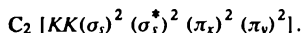
этому она должна быть неустойчивой. Как и молекула He_2 , молекула Be_2 не обнаружена.

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



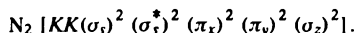
Два электрона в молекуле B_2 располагаются по одному на орбиталях π_x и π_y с одинаковой энергией, причем спины этих электронов параллельны, т. е. проявляется закономерность, аналогичная правилу Хунда для атомов. Действительно, экспериментальные исследования показывают наличие в данной молекуле двух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

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



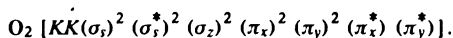
В молекуле C_2 разрыхляющих электронов два, а связывающих — шесть, избыток связывающих электронов равен четырем, поэтому можно считать, что связь в данной молекуле двойная.

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



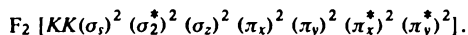
В молекуле азота восемь связывающих и два разрыхляющих электрона, т. е. избыток связывающих электронов равен шести, следовательно, в молекуле N_2 имеется тройная связь.

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



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^* -орбитали. Таким образом, метод молекулярных орбиталей объясняет наличие в молекуле O_2 двух неспаренных электронов, которые и обуславливают магнитные свойства кислорода. Избыток связывающих электронов в молекуле O_2 равен четырем, следовательно, связь можно считать двойной.

Молекула F_2 характеризуется следующим электронным строением:



В этой молекуле имеется избыток двух связывающих электронов, следовательно, связь в молекуле F_2 одинарная.

Очевидно, что в молекуле Ne_2

$$\text{Ne } [KK(\sigma_z)^2 (\sigma_z^*)^2 (\sigma_z)^2 (\pi_x)^2 (\pi_y)^2 (\pi_x^*)^2 (\pi_y^*)^2 (\sigma_z^*)^2].$$

число разрыхляющих электронов равно числу связывающих электронов, поэтому такая молекула (как и молекула Ne_2) не образуется.

Энергии и длины связей в ряду рассмотренных молекул составляют:

	Li_2	B_2	C_2	N_2	O_2	F_2
Избыток связывающих электронов	2	2	4	6	4	2
Энергия связи, кДж/моль	105	289	602	941	494	155
Длина связи, 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 , что обусловлено ростом заряда ядра и увеличением прочности связи. При переходе от N_2 к F_2 длина связи растёт, что обусловлено ослаблением связи. Отсюда становятся 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 , а именно

$$\text{CO } [KK(\sigma_z)^2 (\sigma_z^*)^2 (\pi_x)^2 (\pi_y)^2 (\sigma_z)^2].$$

Сходство в электронном строении молекул N_2 и CO , указываемое методом молекулярных орбиталей, объясняет уже отмечавшуюся выше близость физических свойств этих соединений. В молекуле CO избыток связывающих электронов равен шести, поэтому связь в данной молекуле можно считать тройной, таким образом получается вывод, который был сделан ранее.

В молекуле NO на орбиталях располагается 11 электронов, строение молекулы таково:

$$\text{NO } [KK(\sigma_z)^2 (\sigma_z^*)^2 (\pi_x)^2 (\pi_y)^2 (\sigma_z)^2 (\pi_x^*)].$$

Как видно, число избыточных связывающих электронов в данной молекуле равно пяти. Связь в этой молекуле промежуточная между двойной и тройной, т. е. порядок связи равен 2,5.

В ионизированной молекуле NO^+

$$\text{NO}^+ [KK(\sigma_z)^2 (\sigma_z^*)^2 (\pi_x)^2 (\pi_y)^2 (\sigma_z)^2].$$

избыток связывающих электронов равен 6, поэтому молекула NO^+ должна быть прочнее NO . Действительно, энергия связи в NO равна 623 кДж/моль, а в NO^+ она составляет 1050 кДж/моль. Для сравнения отметим, что $E_{\text{CO}^+} = 803$ кДж/моль меньше

$E_{\text{CO}} = 1071$ кДж/моль: при образовании CO^+ из CO удаляется электрон, находящийся на связывающей орбитали.

Энергии электронов E_1 и E_2 , находящихся на связывающей ψ_1 и разрыхляющей ψ_2 молекулярных орбиталях двухатомной молекулы вида A_2 , можно вычислить по упрощенным соотношениям, получаемым из уравнения (1.42):

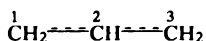
$$E_1 = \alpha + \beta, \quad (1.55) \quad \text{и} \quad E_2 = \alpha - \beta, \quad (1.56)$$

где α и β — интегралы, определяемые выражениями $\alpha = \int \varphi_1 \hat{H} \varphi_1 dv$ и $\beta = \int \varphi_1 \hat{H} \varphi_2 dv$. 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).

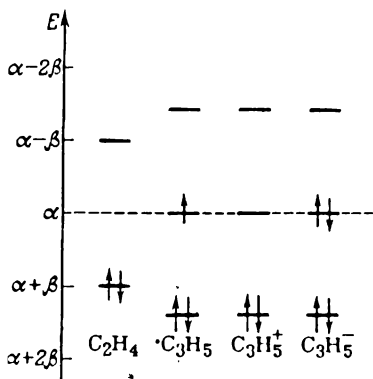
Формулы (1.55) и (1.56) пригодны для расчетов различных молекул, однако для каждой химической связи α и β имеют свое значение.

Метод МО широко применяется для изучения связей в органических молекулах. На рис. 1.49 показаны энергетические уровни для электронов, образующих π -связь в молекуле C_2H_4 , радикале $\cdot\text{C}_3\text{H}_5$ и образуемых из него ионов. Мерой энергии служат значения интегралов α и β в уравнениях (1.55) и (1.56), так как при рассмотрении состояния π -электронов в этих частицах в первом приближении учитывается только взаимодействие их с двумя атомами углерода. Значения α и β можно приближенно считать одинаковыми для π -связей в любых органических молекулах.

В свободном радикале $\cdot\text{C}_3\text{H}_5$ π -электроны образуют делокализованную связь



При объяснении делокализации связи в методе МО не рассматривают различные возможные структуры молекулы (как в методе



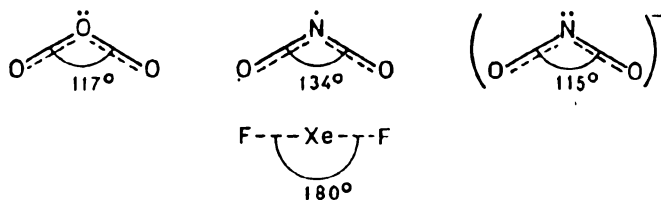
ВС), а в молекулярную волновую функцию включают орбитали всех атомов, образующих данную связь, т. е. используют многоцентровые МО. Для радикала $\cdot\text{C}_3\text{H}_5$ молекулярную волновую функцию составляют в соответствии с (1.53) валентные p -орбитали трех атомов углерода $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$:

$$\psi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + c_3\varphi_3.$$

Рис. 1.49. Энергетические уровни π -электронов в молекуле этилена, радикале $\cdot\text{C}_3\text{H}_5$ и образованных из него ионах

В результате применения вариационного метода получаются три молекулярные орбитали — связывающая, несвязывающая и разрыхляющая (в общем случае из n атомных орбиталей образуется n молекулярных орбиталей).

Аналогичные трехцентровые молекулярные орбитали имеются в частицах O_3 , NO_2 , NO_2^- , XeF_2 , строение которых таково:



В первых трех молекулах делокализованы π -связи, в XeF_2 делокализованы σ -связи. Валентные углы в этих молекулах хорошо объясняет метод Гиллеспы. В трехцентровых несвязывающих молекулярных орбиталях электронная плотность сосредоточена на крайних атомах (поэтому молекула O_3 полярна, хотя она состоит из одинаковых атомов).

При образовании молекул XeF_4 и XeF_6 также формируются трехцентровые связи, аналогичные связям в XeF_2 , причем в XeF_4 образуется две таких связи, а в XeF_6 — три (рис. 1.50).

В заключение приведем еще один пример использования метода МО для объяснения строения органических веществ. Найденные с помощью вариационного метода энергетические диаграммы делокализованных π -МО в циклических структурах C_6H_6 , C_5H_5 , C_7H_7 (рис. 1.51) объясняют существование первой структуры в виде индивидуального вещества C_6H_6 (все электроны находятся на связывающих МО), второй — в виде аниона $C_5H_5^-$ (добавочный

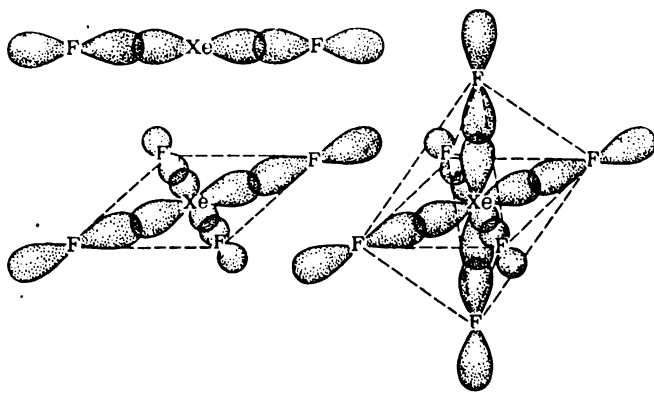


Рис. 1.50. Молекулярные орбитали в XeF_2 , XeF_4 и XeF_6

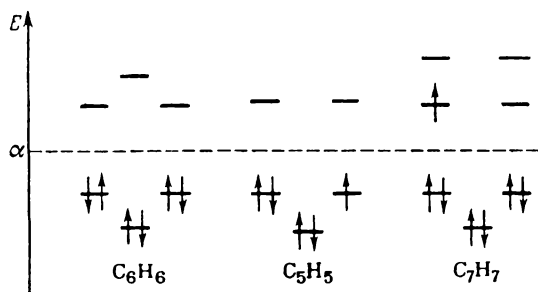
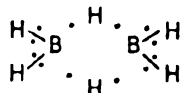


Рис. 1.51. Энергетические уровни π -электронов в циклических молекулах C_6H_6 , C_5H_5 , C_7H_7

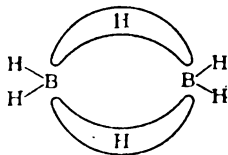
электрон занимает свободное место на связывающей МО), третьей – в виде катиона $C_7H_7^+$ (легко отделяется электрон, находящийся на разрыхляющей МО).

10. Связь в электронодефицитных молекулах. Существуют молекулы, в которых электронов меньше, чем это необходимо для образования двухэлектронных связей. Например, такой молекулой является молекула диборана B_2H_6 , имеющая строение:



В молекуле B_2H_6 содержатся четыре двухэлектронные концевые BH_2 -связи, остальные четыре электрона объединяют радикалы 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. 1.52а). Каждый мостиковый атом водорода образует с двумя атомами бора двухэлектронную трехцентровую связь $B-H-B$. Она сходна с рассмотренными ранее трехцентровыми связями, только в молекуле B_2H_6 электронами заполнена 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. 1.52б).

В результате формируются так называемые "банановые" связи:



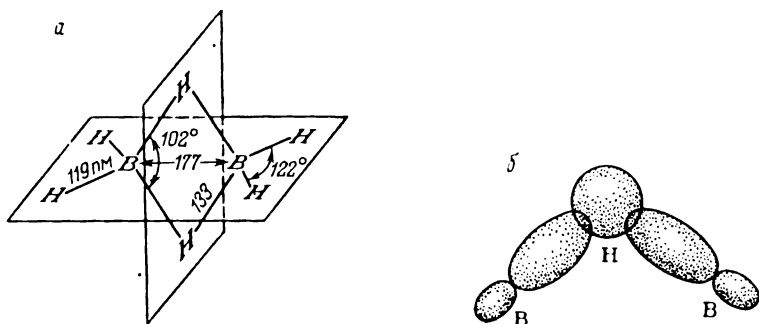


Рис. 1.52. Строение молекулы диборана B_2H_6 (а) и схема образования связей В—Н—В (б)

Кроме B_2H_6 известно много других бороводородов, имеющих трехцентровые связи В—Н—В. К электронодефицитным соединениям относятся также гидрид алюминия $(AlH_3)_x$, имеющий полимерную структуру со связями $Al—H—Al$.

Соединения с дефицитом электронов являются акцепторами электронов. Поэтому, например, при взаимодействии B_2H_6 с калием за счет электронов последнего образуется диборанат калия $K_2B_2H_6$, в котором все связи двухэлектронные.

2.6. ИОННАЯ СВЯЗЬ

1. Ионные кристаллы. Соединения с ионной связью значительно менее распространены, чем соединения, в молекулах которых атомы связаны ковалентной связью. Наиболее типичные соединения с ионной связью — это твердые неорганические соли (в том числе и комплексные, см. разд. 2.7), существующие в виде ионных кристаллов. Как будет показано ниже (см. разд. 3.2), в ионных кристаллах нет отдельных молекул, они состоят из катионов и анионов, связанных в кристаллическую решетку. В большинстве растворов соединений с ионной связью также нет молекул, поскольку при растворении в полярных растворителях (вода, спирты и т. п.) ионные соединения обычно полностью диссоциируют, а в неполярных растворителях (CCl_4 , C_6H_6 и т. п.) они, как правило, не растворяются.

Необходимо отметить, что даже в галогенидах щелочных металлов, образующихся из атомов, которые наиболее сильно отличаются по электроотрицательности, не существует идеальной ("стопроцентной") ионной связи.

Ионные молекулы можно обнаружить только в парах ионных соединений (для испарения этих веществ требуется нагревание до высокой температуры). При этом в парах ионных соединений содержатся не только молекулы, но и другие частицы — ассо-

циаты из нескольких молекул, а также простые и сложные ионы. Например, в парах хлорида натрия кроме частиц NaCl имеются также ассоциаты $(\text{NaCl})_2$ и $(\text{NaCl})_3$ и ионы $(\text{Na}_2\text{Cl})^+$ и $(\text{NaCl}_2)^-$.

Для молекул ионных соединений сравнительно просто можно рассчитать энергию связи по закону Кулона. Так, для процесса образования ионного соединения из атомов одновалентных элементов $A + B = A^+B^-$ справедливо соотношение

$$-E_{AB} = (e^2/r_0) [1 - (1/n)] + E_B - I_A, \quad (1.57)$$

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; обычно можно принять $n \approx 9$.

2. Поляризация ионов. Ионная связь возникает между атомами элементов с сильно различающейся электроотрицательностью, которые в результате электронных переходов превращаются в противоположно заряженные ионы (см. разд. 2.4). 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. В этой электростатической модели ионной связи не учитывается изменение кинетической энергии электронов и их волновых 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. Кратко рассмотрим основные положения электростатического подхода к объяснению ионной связи.

Электростатическое воздействие на частицу вызывает смещение в ней электрических зарядов, называемое *поляризацией*. Поляризация проявляется в возникновении у частиц индуцированного дипольного момента $\mu_{\text{инд}}$ вследствие смещения электронов и ядер. В первом приближении индуцированный дипольный момент можно считать пропорциональным напряженности электрического поля E : $\mu_{\text{инд}} = \alpha E$. Коэффициент пропорциональности α называют *поляризуемостью* частицы. Эта величина измеряется в

Таблица 1.11. Поляризуемость α ($\text{Кл} \cdot \text{м}^2/\text{В}$) и кубы радиусов r^3 (м^3)

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
Na^+	0,168	0,92	Mg^{2+}	0,093	0,29
K^+	0,779	2,35	Ca^{2+}	0,497	0,97
Rb^+	1,34	3,18	Sr^{2+}	0,92	1,40
Cs^+	2,31	4,67	Ba^{2+}	1,67	2,40

Кл·м²/В. Физическая сущность поляризуемости – это способность частиц приобретать дипольный момент; коэффициент α – количественная мера этой способности. Для ионов поляризуемость приблизительно пропорциональна кубу их радиуса (табл. 1.11). Поляризация ионов – двухсторонний процесс, в нем сочетаются поляризуемость ионов и их поляризующее действие.

Поляризуемость ионов зависит от 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 – с 18-ти внешними электронами, промежуточное значение α имеют ионы переходных элементов с незавершенной *d*-оболочкой. Значительная поляризуемость ионов *d*-элементов объясняется большим числом у них внешних электронов.

Поляризуемость ионов элементов в каждой подгруппе периодической системы (одинаковая электронная структура и заряд ионов) растет с увеличением порядкового номера (см. табл. 1.11). Это объясняется тем, что с увеличением числа электронных слоев у ионов-аналогов внешний электронный слой отдалется от ядра и усиливается экранирование ядра внутренними электронными слоями, что и способствует более интенсивной деформации ионов.

Если элемент образует ионы разного заряда, то поляризуемость иона тем меньше, чем больше его заряд, так как рост последнего приводит к уменьшению радиуса иона и упрочению связи электронов с ядром.

В ряду изoeлектронных 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 тоже зависит от электронного строения, заряда и радиуса. Оно тем значительнее, чем больше заряд, чем меньше радиус и чем устойчивее электронная оболочка иона. Наибольшее поляризующее действие оказывают те

некоторых ионов

Ион	$\alpha \cdot 10^{40}$	$r^3 \cdot 10^{30}$	Ион	$\alpha \cdot 10^{40}$	$r^3 \cdot 10^{30}$
F ⁻	0,86	2,35	O ²⁻	2,47	2,30
Cl ⁻	3,21	5,92	S ²⁻	8,05	5,3
Br ⁻	4,49	7,5	Se ²⁻	11,3	7,0
I ⁻	6,81	10,6	Te ²⁻	14,5	9,4

ионы, которые сами слабо поляризуются. Поэтому, если данный элемент образует ионы разного заряда, их поляризующая сила резко возрастает с увеличением заряда иона, так как одновременно с увеличением заряда уменьшается их радиус. Наоборот, многоатомные ионы больших размеров, как правило, сильно деформируемые, обычно оказывают незначительное поляризующее действие.

Поскольку для анионов характерны большие размеры и малый заряд, а их электронная структура, как правило, отвечает структуре благородного газа, они обладают сильной поляризуемостью, а их поляризующее действие на катион обычно невелико, и им часто можно пренебречь, т. е. считать, что поляризация носит односторонний характер. Однако, если катион легко деформируется, то возникающий 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 у 18-ти электронных катионов, например, Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} .

Деформация электронной оболочки ("стягивание" ионов) в результате поляризации приводит к тому, что длина диполя оказывается меньше межатомного расстояния (так, длина диполя в молекуле KCl равна 167 пм, в то время как межатомное расстояние составляет 267 пм). Это различие особенно велико у водородсодержащих соединений. Если пренебречь размерами иона водорода, то в предположении чисто ионной связи расстояние между ядрами водорода и галогена $d_{\text{H-Г}}$ должно равняться радиусу галогенид-иона $r_{\text{Г}^-}$. Однако $d_{\text{H-Г}} < r_{\text{Г}^-}$ для всех Г, так $r_{\text{Cl}^-} = 167$ пм, а $d_{\text{H-Cl}} = 127$ пм. Это означает, что протон в отличие от других катионов проникает внутрь электронной оболочки аниона, и внедрившись в анион, он 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 вызывает уменьшение деформируемости последнего.

Поляризация ионов, характеризующая ту или иную степень смещения электронов, имеет очень большое значение, поскольку 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 (совместное об-

ладание электронами). 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 свойства различных веществ и особенности свойств однотипных веществ.

Эффектом поляризации объясняется, почему $AgCl$ растворяется в воде гораздо хуже, чем $NaCl$ и KCl . Радиус иона 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 межатомное расстояние $Ag-Cl$ меньше, а энергия разрыва связи на ионы больше, чем для $NaCl$ 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 в кристаллах RbF и TlF радиусы катионов почти одинаковы, ион Tl^{+} (содержащий 10 d -электронов) 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 при повышении температуры амплитуда колебаний ионов увеличивается и они сближаются, нагревание 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 диссоциация (термическая) вещества. Чем сильнее поляризация и (или) поляризующее действие, тем ниже температура диссоциации. Например, температура разложения понижается в рядах галогенидов одного катиона $MCl - MI$ и данного аниона $NaI - LiI$. Другой пример: если разложение CaI_2 требует высоких температур, разложение AuI_3 на AuI и 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 вещества с увеличением поляризации ионов можно проиллюстрировать и на более сложных

объектах, для которых механизм термической диссоциации иной. Так, CdCO_3 (ион Cd^{2+} имеет 10 d -электронов) разлагается при 300°C , а CaCO_3 — при $\approx 900^\circ\text{C}$. Процесс разложения протекает по уравнению $\text{MCO}_3 = \text{MO} + \text{CO}_2$, поскольку один из атомов кислорода в MCO_3 поляризован не только углеродом, но и металлом (контрполяризация). Различие в поляризации связей $\text{M}-\text{O}$ и $\text{O}-\text{C}$ с ростом температуры уменьшается, что приводит в итоге к диссоциации. Контрполяризация в ряду соединений однопипных ионов, например $\text{Ca}^{2+}-\text{Sr}^{2+}-\text{Ba}^{2+}$, ослабевает, что и объясняет повышение температуры диссоциации соответствующих карбонатов (т. разл. $\text{CaCO}_3 \approx 900^\circ\text{C}$, т. разл. $\text{BaCO}_3 \approx 1200^\circ\text{C}$). 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, например кислоты H_2CO_3 и H_2SO_3 существуют только в водном растворе, а их соли широко распространены и они стабильны. Это объясняется, во-первых, очень сильным поляризующим действием протона H^+ , и, во-вторых, иным характером контрполяризации. Протон, внедряясь в кислородный анион, снижает его заряд и уменьшает деформируемость, поэтому анионы HCO_3^- и HSO_3^- менее устойчивы, чем соответственно CO_3^{2-} и SO_3^{2-} . Второй протон еще более снижает устойчивость частиц, поэтому 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 характеризуются тем меньшими энергиями, чем более поляризуема частица. Если частица малополяризуема, 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 таких соединений 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 $\text{NiCl}_2 - \text{NiBr}_2 - \text{NiI}_2$ окраска соли углубляется; если бромид данного элемента не окрашен, то вряд ли будет окрашен его хлорид.

4. Полярная связь и электроотрицательность. Связи в молекулах A_2 и B_2 , содержащих одинаковые атомы, ковалентны. Если в молекуле AB связь тоже ковалентная, то, по предположению Полинга, должно соблюдаться равенство

$$E_{\text{A-B}} = \sqrt{E_{\text{A-A}} E_{\text{B-B}}}, \quad (1.58) \text{ или}$$

$$\Delta E = E_{\text{A-B}} - \sqrt{E_{\text{A-A}} E_{\text{B-B}}} = 0, \quad (1.59)$$

где E — энергия соответствующих связей.

Энергия несимметричной связи, вычисленная по уравнению (1.58), всегда меньше найденной из опыта. Это объясняется тем, что ковалентная связь между атомами разных элементов 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 (характер изменения ΔE и дипольного момента молекулы одинаковы, а дипольный момент возрастает с увеличением степени полярности связи).

Величина ΔE зависит от разности электроотрицательностей χ элементов. Полинг нашел, что эту зависимость можно выразить приближенным соотношением

$$\Delta E = \text{const}(\chi_{\text{B}} - \chi_{\text{A}})^2. \quad (1.60)$$

В системе Полинга значения электроотрицательностей элементов подобраны такими, что их разность дает величину ΔE в электронвольтах (при $\text{const} = 1$), причем значение χ для самого электроотрицательного элемента — фтора принято равным 4,0. Система электроотрицательностей, предложенная Полингом, наиболее распространена и применяется во многих исследованиях.

С увеличением разности электроотрицательностей элементов растет степень ионности связи. Рис. 1.53 приближенно выражает установленную Полингом зависимость между степенью ионности связи и разностью электро-

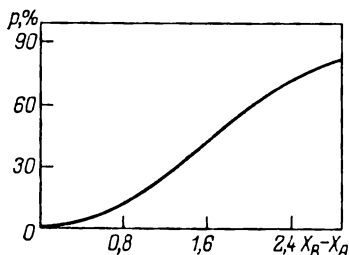


Рис. 1.53. Зависимость степени ионности связи P от разности электроотрицательностей χ элементов по Полингу

отрицательностей элементов. Из рис. 1.53 следует, что только для фторидов щелочных и щелочноземельных металлов, для которых $\chi_{\text{В}} - \chi_{\text{А}} = 2,8 + 3,3$, связь можно считать близкой к ионной.

2.7. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

1. Структура комплексных соединений. В структуре комплексных соединений различают *координационную (внутреннюю) сферу*, состоящую из центральной частицы – комплексообразователя (заряженный или нейтральный 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 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$. Число лигандов, располагающихся вокруг комплексообразователя, называется *координационным числом*.

Координационная сфера, как правило, сохраняется и в растворах комплексных соединений. Например, указанные вещества диссоциируют в растворах с образованием *комплексных ионов* $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{HgI}_4]^{2-}$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

Изложенные представления о строении комплексных соединений лежат в основе координационной теории, разработанной во второй половине прошлого века Вернером (Швейцария). Эта 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. Так, комплексными соединениями являются гемоглобин (комплексообразователь Fe^{2+}) и хлорофилл (комплексообразователь Mg^{2+}), без которых невозможна жизнь высших животных и растений.

Среди комплексных соединений имеются кислоты, основания и соли; есть также вещества, не диссоциирующие на ионы, т. е. неэлектролиты. Вот несколько примеров:

Кислоты	Основания	Соли	Неэлектролиты
$\text{H}[\text{AuCl}_4]$	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$
$\text{H}_2[\text{SiF}_6]$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$	$\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$	$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$

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 в зависимости от природы лигандов и условий образования комплексов, например, Ni^{2+} в комплексах может иметь координационные числа 4 и 6 — это самые распространенные координационные числа в комплексах.

Лигандами в комплексных соединениях часто бывают галогенид-ионы, CN^- , SCN^- , NO_2^- , OH^- , SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CO_3^{2-} и нейтральные молекулы H_2O , NH_3 , N_2H_4 (гидразин), $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (пиридин), $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (этилендиамин). Некоторые лиганды содержат в молекулах несколько групп, которыми они могут присоединяться к комплексообразователю. Например, в молекуле этилендиамина имеются две амино-группы NH_2 , которые легко присоединяются к ионам Cu^{2+} , Cr^{3+} , Co^{3+} и др. Подобные лиганды занимают в комплексах координационное место двух обычных лигандов, таких, как молекулы NH_3 и H_2O , т. е. *координационная емкость* (денатность) $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ равна двум. Известны лиганды с координационной емкостью, равной трем, четырем и более.

В зависимости от природы лиганда различают аквакомплексы (лиганды — молекулы H_2O), например $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$; амминокомплексы (лиганды — молекулы NH_3), например $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$; гидросоединения (лиганды — ионы OH^-), например $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$, $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ и ацидокомплексы (лиганды — кислотные остатки), например $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ и другие. Известно также много соединений смешанного типа: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_4$.

Названия комплексных соединений составляются 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:

$\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ — гексахлороплатинат(IV) калия;
 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ — хлорид гексааквахрома(III);
 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ — дихлородиамминплатина(II);
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)\text{Cl}]\text{ClO}_4$ — перхлорат хлоронитротетраамминкобальта(III);
 $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ — тетрагидроксоцинкат(II) калия.

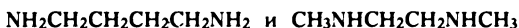
Изомерия комплексных соединений. Для комплексных соединений, так же как и для органических веществ, характерна изомерия. Изучение изомерии комплексов впервые позволило установить их пространственное строение.

Кратко рассмотрим основные типы изомерии комплексных соединений.

Ионизационная изомерия связана с различным распределением ионов между внешней и внутренней сферами комплексного соединения, например $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$; $[\text{Co}(\text{En})_2(\text{NO}_2)\text{Cl}]\text{Cl}$ и $[\text{Co}(\text{En})_2\text{Cl}_2]\text{NO}_2$ (En – молекула этилендиамина $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$).

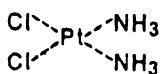
Координационная изомерия присуща тем соединениям, в которых как катион, так и анион являются комплексными; она проявляется во взаимном обмене лигандов между комплексообразователями. Примеры таких изомеров: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{CuCl}_4]$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$ и $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$.

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

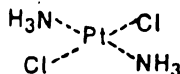


Так же, как и для органических веществ, для комплексов характерны виды изомерии, связанные с различным пространственным расположением частиц. Это *геометрическая изомерия*, или *цис-транс-изомерия* и *оптическая*, или *зеркальная изомерия*.

Для комплексов с координационным числом 4 *цис-транс-изомерия* возможна, если четыре лиганда находятся в одной плоскости. Так, комплекс $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, имеющий плоскоквадратное строение, существует в виде двух геометрических изомеров:



цис-изомер



транс-изомер

При тетраэдрическом расположении лигандов *цис-транс-изомерия* невозможна вследствие равноценности всех четырех вершин тетраэдра.

Примером оптических 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

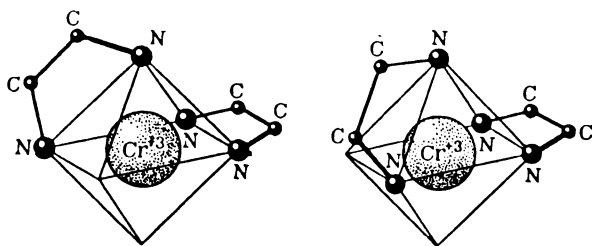


Рис. 1.54. Пространственные структуры оптических изомеров комплексов хрома с этилендиамином.

Атомы водорода в молекуле этилендиамина не показаны

структуры, показанные на рис. 1.54; эти формы относятся друг к другу как предмет к своему зеркальному изображению.

Как и изомеры органических соединений, оптические изомеры комплексов имеют совершенно одинаковые химические и многие физические свойства. Они различаются лишь асимметрией кристаллов и в различных направлениях вращают плоскость поляризации света.

2. Электростатические представления о химической связи в комплексах. Координационная теория Вернера не давала определенных представлений о природе химических связей в комплексах. Начало учения об образовании комплексных соединений связано с исследованиями Косселя и Магнуса (Германия), проведенных в 1916–1922 гг. В ее основу были положены электростатические представления. Согласно этим представлениям при комплексообразовании ион-комплексообразователь притягивает к себе ионы противоположного знака, а также полярные молекулы, а 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, образующих комплекс, 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 же, 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-комплексобразователями должны иметь координационные числа 2 и 3, с двухзарядными — 4, с трехзарядными — 4 и 6. Эти теоретические результаты довольно близки к действительной структуре комплексов.

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 особенностей строения комплексных соединений. Так, с помощью электростатических представлений нельзя 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 в пространстве вокруг комплексобразователя.

Электростатическая 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, молекулы втягиваются в неоднородное магнитное поле. Если все электроны спарены, вещество диамагнитно, т. е. молекулы выталкиваются из магнитного поля (однако значительно слабее, чем молекулы парамагнитных веществ притягиваются). Кроме того, известны ферромагнитные материалы, например железо, которые вследствие одинаковой ориентации большого числа спинов неспаренных электронов взаимодействуют с магнитным полем (втягиваются) значительно сильнее парамагнитных.

Согласно представлениям Косселя и Магнуса взаимодействие иона-комплексобразователя с лигандами не приводит к изменению его электронного строения, и число неспаренных электронов у 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 четыре неспаренных электрона, столько же их в комплексе $[FeF_6]^{4-}$, а в ионе $[Fe(CN)_6]^{4-}$ все электроны спаренные.

3. Методы квантово-химического объяснения химической связи в комплексах. Современная теория строения комплексных соединений использует положения квантовой химии. При этом для объяснения и расчета химической связи в комплексах применяется несколько квантово-химических методов.

По методу валентных связей предполагается, что между лигандами и комплексобразователем 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. Однако этот метод приближенный и мало пригоден для расчета энергии связи и других характеристик комплексных соединений.

Теория кристаллического поля основана на электростатической модели, однако в отличие от представлений Косселя и Магнуса данная теория рассматривает изменения в электронных оболочках иона-комплексобразователя, происходящие под действием лигандов. Теория кристаллического поля первоначально была разработана для объяснения состояния ионов в кристаллах (отсюда ее название) и затем была перенесена на комплексы, в которых ионы так же, как и в кристаллах, окружены соседними частицами.

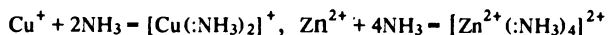
Естественно, что теория кристаллического поля, исходящая из ионной модели, требует видоизменения при рассмотрении комплексов, в которых имеется заметная доля ковалентной связи. Когда эта доля сравнительно невелика, используется *теория поля лигандов*, по которой наличие ковалентной связи учитывается 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).

Рассмотрим механизм комплекссообразования в рамках каждого из указанных методов.

4. Объяснение комплекссообразования методом валентных связей. Согласно методу валентных связей при образовании комплексов формируются донорно-акцепторные связи с участием неподеленных электронных пар лигандов. Эти электронные пары поступают в общее пользование лиганда и центрального иона, занимая при этом свободные гибридные орбитали комплексобразователя.

Разберем этот механизм образования комплексов на примере аминок комплексов. Как было показано выше, 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 происходит присоединение молекул аммиака к ионам металлов, приводящее к образованию аминок комплексов, например:



Ионы Cu^+ и Zn^{2+} имеют законченный третий электронный слой, а в следующем, четвертом, слое у них есть свободные s -

и p -орбитали. При образовании комплекса $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ две электронные пары молекул NH_3 занимают две sp -гибридные орбитали; такой тип гибридизации обуславливает линейную структуру частицы. В комплексе $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ четыре электронные пары молекул NH_3 занимают sp^3 -гибридные орбитали, поэтому комплекс имеет тетраэдрическое строение.

Для образования 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 типы гибридизации и соответствующие им геометрические формы комплексных частиц. В последней графе таблицы указаны комплексообразователи, в комплексах которых согласно методу валентных связей предполагается данный вид гибридизации.

5. Теория кристаллического поля. В применении к комплексным соединениям эта теория рассматривает действие кристаллического поля (поля лигандов) на d -орбитали иона-комплексообразователя. Форма и пространственное расположение всех пяти d -орбиталей представлены на рис. 1.7 (см. разд. 1.4).

В свободном атоме или ионе комплексообразователя энергии всех d -электронов, принадлежащих к одной и той же электронной оболочке, одинаковы, т. е. эти электроны занимают один энергетический уровень. В комплексе положительный ион-комплексообразователь окружен лигандами, которые могут быть или отрицательными ионами, или полярными молекулами, которые обращены к комплексообразователю своим отрицательным концом. Между электронами d -орбиталей иона-комплексообразователя и отрицательными лигандами действуют силы отталкивания, которые увеличивают энергию d -электронов. При этом электростатическое воздействие лигандов на различные d -орбитали неодинаково, так как поле лигандов не обладает сферической симметрией. Поэтому энергия электронов на d -орбиталях, расположенных близко к лигандам, возрастает больше, а на d -орбиталях, удаленных от лигандов, меньше; в результате под

Таблица 1.12. Типы гибридизации и соответствующие им геометрические формы комплексов

Гибридизация	Геометрическая форма частиц	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+} , Au^{3+}
sp^3d^2	Октаэдрическая	Ni^{2+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Pd^{4+} , Pt^{4+}

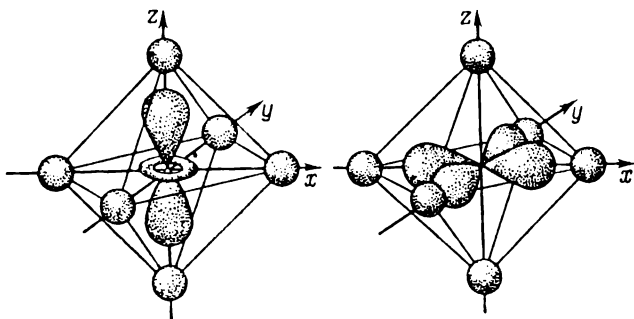


Рис. 1.55. Орбитали d_z^2 и $d_{x^2-y^2}$ в октаэдрическом поле лигандов

действием поля лигандов происходит *расщепление энергетических уровней d -орбиталей*.

Рассмотрим действие лигандов на d -орбитали комплексообразователя при октаэдрическом и тетраэдрическом расположении лигандов.

Как видно из рис. 1.55, в октаэдрическом окружении орбитали d_z^2 и $d_{x^2-y^2}$, вытянутые вдоль координатных осей, располагаются близко к лигандам и они подвергаются сильному воздействию поля лигандов. Электроны, занимающие эти орбитали (их обозначают как e_g -орбитали), имеют большую энергию. Электроны, занимающие орбитали d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} , которые расположены между осями координат и дальше находятся от лигандов, наоборот, обладают меньшей энергией (эти орбитали принято обозначать t_{2g}). На рис. 1.56а показана схема расщепления энергетических уровней в октаэдрическом окружении иона-комплексообразователя.

При тетраэдрическом окружении иона-комплексообразователя лигандами, как следует из рис. 1.57, орбитали d_z^2 и $d_{x^2-y^2}$, которые располагаются вдоль осей, находятся дальше от лигандов и имеют более низкую энергию, а орбитали d_{xy} , d_{yz} и d_{xz} , расположенные между осями, имеют более высокую энергию. Возникающее при этом воздействии лигандов расщепление энергетических уровней схематически показано на рис. 1.56б. Разность между энергиями «высоких» и «низких» d -орбиталей, называемая энергией расщепления энергетических уровней Δ , зависит от числа и природы лигандов и от конфигурации комплекса. Если лиганды и их расстояния от центра комплексообразователя одинаковы, то энергия Δ при тетраэдрическом окружении комплексообразователя составляет $4/9\Delta_{\text{окт}}$ при октаэдрическом окружении.

Энергия расщепления Δ может быть рассчитана теоретически методами квантовой механики и определена экспериментально по спектрам поглощения комплексных соединений.

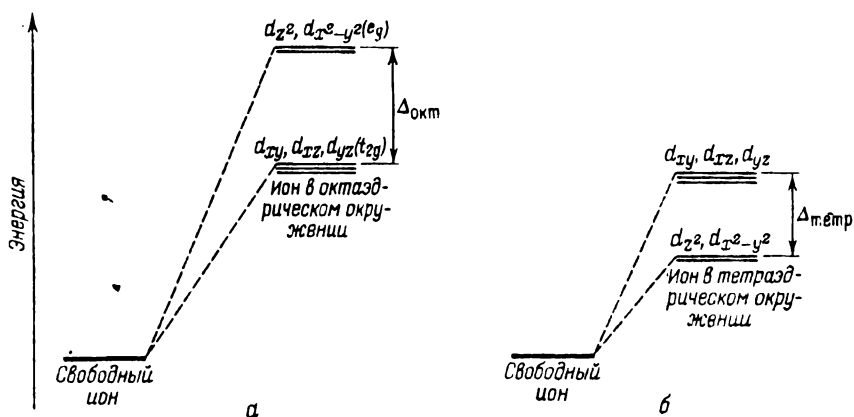
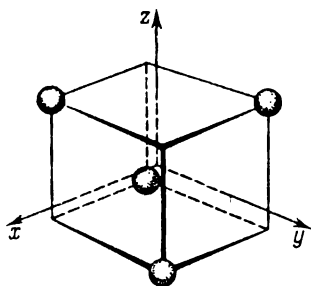


Рис. 1.56. Энергетическая диаграмма расщепления d -уровня электронов в октаэдрическом (а) и тетраэдрическом (б) окружении комплексобразователя лигандами

Как было указано ранее, спектр поглощения в видимой и УФ-областях обусловлен переходами электронов с одного энергетического уровня на другой. 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. Например, комплекс $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ имеет максимум поглощения при волновом числе $\tilde{\nu} = 20300 \text{ см}^{-1}$, что обуславливает 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 $\tilde{\nu} = 20300 \text{ см}^{-1}$ ($242,8 \text{ кДж/моль}$), равна в соответствии с изложенным выше энергии перехода электрона с орбитали t_{2g} на орбиталь e_g , т. е. равна величине Δ .

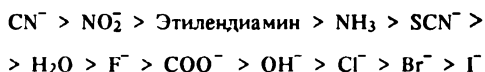


Теория кристаллического поля объясняет хорошо известный химикам факт, что ионы d -элементов вставных декад окрашены, а ионы, имеющие электронную конфигурацию благородных газов (ионы s - и p -элементов), бесцветны. В ионах d -элементов происходит расщепле-

Рис. 1.57. Расположение координатных осей для тетраэдрического комплекса

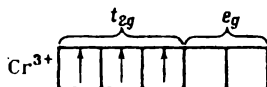
ние энергетических уровней валентных электронов в поле лигандов; наоборот, воздействие всех лигандов на s - и p -орбитали одинаково и в этом случае расщепление уровней отсутствует. Становится также понятным, почему ионы Cu^+ бесцветны, тогда как ионы Cu^{2+} окрашены: ион Cu^+ имеет конфигурацию d^{10} , в нем заполнены все d -орбитали, поэтому переходы электронов с одной d -орбитали на другую невозможны, у иона $\text{Cu}^{2+}(d^9)$ 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, энергия 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 следующий ряд:



Приведенная последовательность называется *спектрохимическим рядом лигандов*.

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, так как электроны t_{2g} -орбиталей располагаются между лигандами и слабо экранируют заряд ядра хрома. Этим объясняется то, что комплексов Cr^{3+} известно очень много.

Как было известно ранее (в разд. 1.4), электроны распределяются по орбиталям в соответствии с правилом Хунда: при достаточном числе орбиталей на 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 квантово-механическим расчетом. При наличии в ионе комплексообразователя большего числа электронов, чем число орбиталей с низкой энергией, возможны два

Таблица 1.13. Энергетические характеристики ионов-комплексобразователей в октаэдрическом поле лигандов

Конфигурация иона	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
d^7			NH_3	275	Низкое
	Co^{2+}	269	H_2O	111	Высокое

варианта заполнения орбиталей электронами. Если энергия расщепления d -орбиталей меньше энергии P , т. е. $\Delta < P$, то электроны центрального иона в комплексе занимают те же орбитали, что и в свободном ионе. Ион комплексобразователя находится в состоянии с *высоким спином*. При условии же $\Delta > P$ поле лигандов вызывает переход электронов в уже занятые орбитали с более низкой энергией. В результате спаривания электронов суммарный спин уменьшается, т. е. ион-комплексобразователь переходит в состояние с *низким спином*.

В табл. 1.13 для некоторых комплексов приведены величины Δ , определенные из спектров поглощения, вычисленные значения энергии 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 теорией кристаллического поля.

В низкоспиновых комплексах ион Co^{3+} (d^6) имеет d -электроны только на слабо экранирующих ядро низкоэнергетических 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, 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 четыре 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 ионов 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 образуют гидратные комплексы. В кристаллах ионы находятся в окружении своих соседей, т. е. в состоянии, аналогичном тому, которое имеет место в комплексах. Ниже в качестве примера рассмотрена закономерность изменения радиусов ионов в рядах d -элементов.

Радиусы ионов элементов вставных декад имеют тенденцию уменьшаться с ростом порядкового номера элемента (d -сжатие), хотя зависимость радиусов ионов от заряда ядра имеет довольно сложный характер. Ход изменения радиуса r_i двухзарядных ионов, находящихся в октаэдрическом окружении, в ряду $\text{Ca}^{2+} - \text{Zn}^{2+}$ (от $Z=20$ до $Z=30$) представлен на рис. 1.58. 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 обуславливает сильное уменьшение радиуса иона при возрастании заряда ядра. В ионах Cr^{2+} и Mn^{2+} заполняются сильно экранирующие e_g -орбитали и радиус ионов при увеличении заряда ядра не уменьшается, а растет. Аналогичная зависимость наблюдается у следующих элементов: электроны заполняют сначала t_{2g} -орбитали, а затем e_g -орбитали.

От значений ионных радиусов зависит 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.

6. Объяснение комплексообразования методом молекулярных орбиталей. 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. Например, в этом ряду ион CN^- предшествует иону F^- , однако радиус иона F^- меньше, чем у иона CN^- , и на основании электростатических представлений следовало бы ожидать большего воздействия на центральный ион иона F^- , чем CN^- .

Наиболее строгое объяснение природы связи в комплексных соединениях достигается применением метода

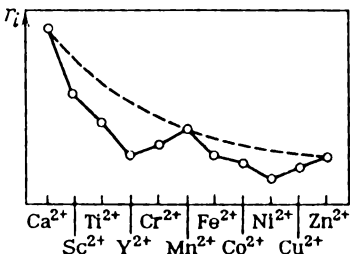


Рис. 1.58. Изменение радиусов ионов в ряду $\text{Ca}^{2+} - \text{Zn}^{2+}$

Таблица 1.14. Молекулярные σ -орбитали в октаэдрических комплексах

Обозначение МО	АО металла	Групповая орбиталь лигандов
a_{1g}	ns	$1/\sqrt{6} (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)$
	np_x	$1/\sqrt{2} (\sigma_1 - \sigma_3)$
t_{1u}	np_y	$1/\sqrt{2} (\sigma_2 - \sigma_4)$
	np_z	$1/\sqrt{2} (\sigma_5 - \sigma_6)$
	$(n-1)d_{z^2}$	$1/2 \sqrt{3} (2(\sigma_5 + \sigma_6) - (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4))$
e_g	$(n-1)d_{x^2-y^2}$	$1/2 (\sigma_1 + \sigma_3 - \sigma_2 - \sigma_4)$

молекулярных орбиталей (метода МО). Этот метод значительно сложнее теории кристаллического поля; расчет энергии связи в комплексных соединениях по методу МО требует использования мощных ЭВМ (по теории кристаллического поля расчеты несравненно проще, и ею нередко пользуются при рассмотрении объектов, к которым она не вполне применима, для получения ориентировочных оценок).

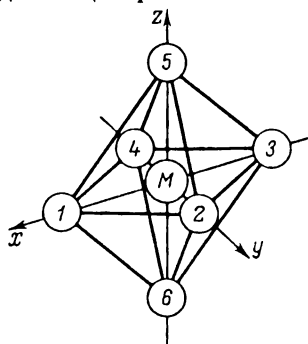
Для комплекса волновая функция молекулярной орбитали ψ_{MO} представляет собой линейную комбинацию, состоящую из волновых функций орбитали центрального атома металла φ_M и групповой орбитали лигандов $\Sigma\varphi_L$ (линейная комбинация определенных орбиталей лигандов):

$$\psi_{MO} = \alpha\varphi_M \pm \beta\Sigma\varphi_L, \quad (1.61)$$

где α и β — коэффициенты, выбираемые, как и коэффициенты c , с помощью вариационного метода.

Знак плюс в уравнении (1.61) отвечает связывающей молекулярной орбитали, минус — разрыхляющей орбитали.

В табл. 1.14 представлены орбитали центрального атома-металла (АО металла) и групповые орбитали лигандов, образующие молекулярные σ -орбитали в октаэдрических комплексах. Буквами σ_1 , σ_2 , σ_3 и т. д. обозначены орбитали лигандов, перекрывающиеся с орбиталями центрального атома по σ -типу, т. е. расположенные вдоль линий, соединяющих частицы лигандов с центральным атомом. Например, 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. 1.59. Расположение координат и нумерация лигандов в октаэдрическом комплексе

(рис. 1.59). Обозначения молекулярных орбиталей (a_{1g} и др.) взяты из теории симметрии.

Сопоставляя данные табл. 1.14, рис. 1.59 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.

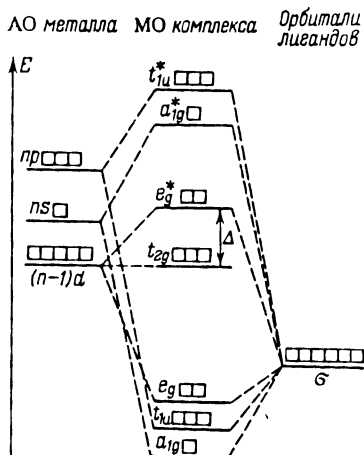
Из сопоставления рис. 1.7 и 1.60 следует также, что t_{2g} -орбитали металла не могут перекрываться по σ -типу с орбиталями лигандов; орбитали t_{2g} могут перекрываться по π -типу с теми орбиталями лигандов, которые обладают подходящей для этого симметрией. Многие лиганды (в частности, NH_3 , H_2O , галогенид-ионы) не имеют таких орбиталей с энергией, близкой к энергии t_{2g} -орбиталей центрального атома, поэтому между такими лигандами и центральным атомом π -связи не образуются.

Электроны, находящиеся на орбиталях t_{2g} в комплексах, в которых отсутствуют π -связи, имеют энергию, мало отличающуюся от их энергии в несвязанном атоме металла; приближенно можно считать, что эти электроны 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 мало отличаются от атомных орбиталей.

На рис. 1.60 представлена энергетическая диаграмма МО в октаэдрическом комплексе. Переходу электрона с несвязывающей орбитали t_{2g} на разрыхляющую орбиталь e_g^* отвечает энергия расщепления 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 атомными d_{xz} -, d_{xy} -, d_{yz} -орбиталями, на разрыхляющую МО, образованную из атомных d_{z^2} или $d_{x^2-y^2}$ -орбиталей.

Рис. 1.60. Энергетическая диаграмма молекулярных орбиталей в октаэдрическом комплексе.

Ячейки показывают, сколько орбиталей содержит данный энергетический уровень



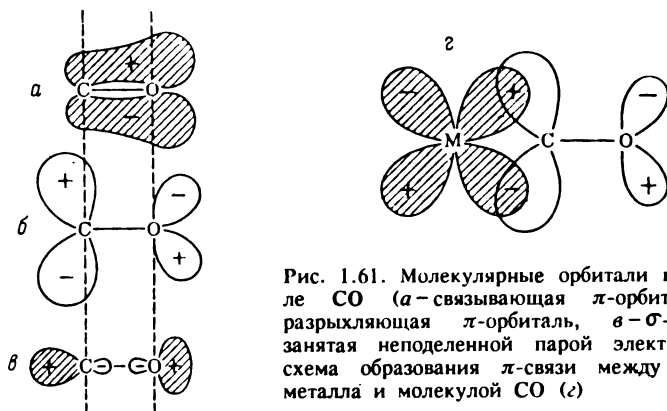


Рис. 1.61. Молекулярные орбитали в молекуле CO (*а* – связывающая π -орбиталь, *б* – разрыхляющая π -орбиталь, *в* – σ -орбиталь, занятая неподеленной парой электронов) и схема образования π -связи между атомами металла и молекулой CO (*г*)

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. 1.61*а, б, в* показаны орбитали в молекуле CO (штриховкой отмечены орбитали, занятые электронами). Аналогичные МО имеются 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 $Z = 7$). В этих частицах МО, занятые неподеленными парами электронов, близки к sp -гибридным АО. Они образуют σ -связи с атомами металла. Свободные разрыхляющие МО в CN^- или CO дают π -связи с d_{xy} , d_{yz} и d_{xz} -орбиталями атома металла. В результате лиганд весьма прочно связывается с центральным атомом. Схема образования связей показана на рис. 1.62*г*. 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 реализуется особый вид донорно-акцепторной связи, когда комплексообразователь является одновременно и акцептором (принимает неподеленную пару ли-

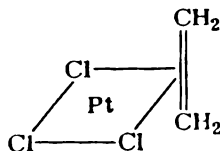


Рис. 1.62. Строение иона $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]^-$

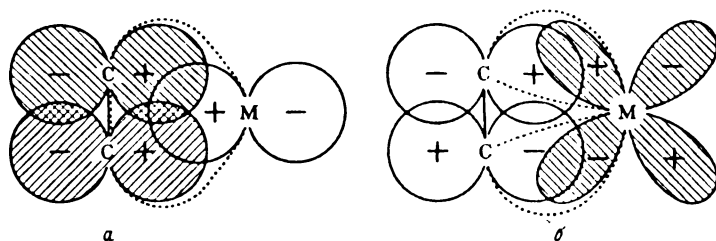


Рис. 1.63. Схема образования связей в π -комплексе с этиленом в качестве лиганда:

а - перекрывание связывающей π -МО лиганда и p -орбитали металла;
б - перекрывание разрыхляющей π -МО лиганда и d -орбитали металла

ганда) и донором (поставляет свои d -электроны на орбиталь лиганда). Химическая связь, образованная орбиталью центрального атома, заполненной электронами, и свободной орбиталью лиганда, называется *дативной связью*.

Поступление электронов металла на разрыхляющую орбиталь лиганда ослабляет связь между атомами, из которых состоит лиганд. Это можно обнаружить экспериментально. 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 $\text{C}=\text{O}^+$ в карбонилах длиннее и k имеет меньшее значение, чем в свободной молекуле CO. Так, для молекулы CO величины r_0 и k составляют 113 пм и 1902 Н/м, а для связи $\text{C}=\text{O}^+$ в $\text{Ni}(\text{CO})_4$ они равны 115 пм и 1620 Н/м.

Известно много комплексных соединений, в которых лигандами являются молекулы, содержащие π -связи. Эти вещества называют π -комплексами. Их представителями являются $\text{K}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]$ – соль Цейзе, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ – ферроцен, $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ – дибензолхром. Поскольку в таких комплексах содержатся неполярные лиганды, невозможно объяснить образование этих соединений как с помощью простых электростатических представлений, так и на основании теории кристаллического поля. Связь в этих соединениях легко объяснима с помощью теории молекулярных орбиталей.

На рис. 1.62 изображено установленное методом рентгеноструктурного анализа строение иона $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]^-$. Молекула этилена C_2H_4 расположена перпендикулярно плоскости, в которой лежат атомы хлора. Построение молекулярных орбиталей, связывающих центральный атом М и лиганд C_2H_4 , схематически представлено на рис. 1.63. Сплошной линией показаны орбитали центрального атома (иона) М и лиганда, пунктиром – обра-

зующиеся из них МО комплекса. Штриховка показывает, что орбиталь занята электронами. Как видно из рис. 1.63, 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 атомных d -орбиталей металла и имеющих различные знаки лепестков p -орбиталей углерода, из которых образуется МО в лигандах C_5H_5 и C_6H_6 .

2.8. ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ

Если водород соединен с сильно электроотрицательным элементом (F, O, N и др.), он может образовать еще одну дополнительную *водородную связь*, правда, значительно менее прочную, чем обычная ковалентная связь. Способность атома водорода связывать два атома электроотрицательных элементов впервые была установлена в 80-х годах прошлого столетия русскими учеными М. А. Ильинским и Н. Н. Бекетовым. Хотя энергия водородной связи мала (8–40 кДж/моль), эту связь следует считать разновидностью ковалентной связи, так как она обладает свойствами направленности и насыщенности.

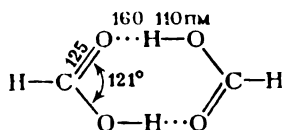
Механизм образования водородной связи в значительной степени сводится к донорно-акцепторному взаимодействию (донор электронной пары – атом электроотрицательного элемента, акцептор – протон). Перекрывающиеся орбитали атомов во фрагменте $\text{Э}-\text{H}\cdots\text{Э}$ образуют трехцентровые молекулярные 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 $\text{H}\cdots\text{F}$ (эту связь принято обозначать точками) составляет ≈ 40 кДж, связи $\text{H}\cdots\text{O} \approx 20$ кДж, $\text{H}\cdots\text{N} \approx 8$ кДж. Соседство электроотрицательных атомов может активировать образование водородной связи у атомов CH -групп (хотя электроотрицательность углерода и водорода почти одинаковы). Этим объясняется возникновение водородных связей между молекулами в жидких HCN , CF_3H и др.

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 газовой фазе существует главным образом в виде димера, его

структура



установлена методом электронографии.

В парах фтороводорода находятся полимерные молекулы $(HF)_n$; при температуре кипения HF среднее значение n близко к 4. Способность к ассоциации молекул характерна для воды, жидкого аммиака, спиртов и многих других жидкостей (в отличие от неассоциированных жидкостей, например углеводородов). Ассоциация приводит к повышению температуры плавления, температуры кипения и теплоты парообразования и др.

Наиболее удобным индикатором водородной связи является температура кипения, так как ее легко измерить. Так, температуры кипения спиртов RON больше, чем соответствующих меркаптанов RSH . Простые эфиры даже с большой молекулярной массой более летучи, 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°C и температуру кипения около -80°C .

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. 1.64). Это объясняется тем, что между молекулами HF и между молекулами H_2O образуются сильные водородные связи.

Благодаря водородным связям фтороводородная 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 $F-H\cdots F^-$ равна 113 кДж/моль.

Все рассмотренные примеры относились к межмолекулярной водородной связи. Нередко водородная связь объединяет части одной молекулы, т. е. является внутримолекулярной. Это харак-

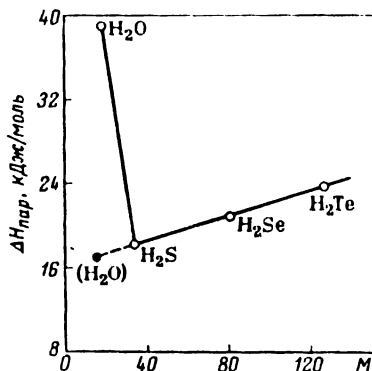
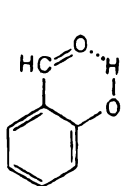
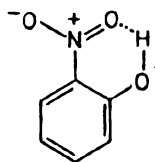


Рис. 1.64. Зависимость теплоты парообразования от молекулярной массы для водородных соединений элементов VI группы

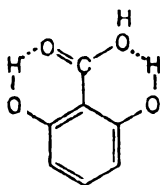
терно для многих органических веществ. Обычно атом водорода во внутримолекулярной водородной связи входит в плоское пяти- или шестичленное кольцо. Вот несколько примеров образования внутримолекулярной водородной связи:



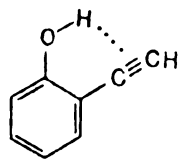
салицило-
вый
альдегид



o-нитрофенол



2,6-дигидрокси-
бензойная
кислота



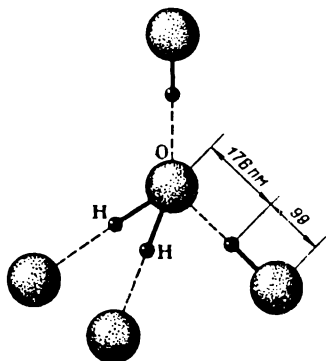
o-этинилфенол

Если у *o*-нитрофенола водородная связь внутримолекулярная, то у *p*-нитрофенола она межмолекулярная, так как в последнем веществе водород удален от кислорода нитрогруппы.

Степень диссоциации 2,6-дигидроксибензойной кислоты в 0,1 *M* водном растворе при 25 °С приблизительно в 70 раз больше, чем 3,5-дигидроксибензойной. Это объясняется тем, что в 3,5-изомере внутримолекулярная водородная связь почти не проявляется, что усиливает связь О—Н в карбоксильной группе.

Молекула *o*-этинилфенола интересна тем, что в ней водородная связь образуется за счет π -электронов тройной связи.

Важную роль водородные связи играют в структуре воды и льда. На рис. 1.65 показан фрагмент структуры льда. Каждый атом кислорода в этой структуре тетраэдрически связан с четырьмя другими атомами кислорода, между ними располагаются атомы водорода, 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 H_2O , 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.

Рис. 1.65. Водородные связи между молекулами воды в структуре льда

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 вещества 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 этилиодид хорошо растворяет неполярный нафталин, а сам не растворяется в таком полярном растворителе, как вода.

ГЛАВА 3

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА В КОНДЕНСИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ

3.1. АГРЕГАТНЫЕ СОСТОЯНИЯ. МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

В зависимости от расстояния между частицами, составляющими вещество, и от характера и энергии взаимодействия между ними вещество может находиться в одном из трех агрегатных состояний: в твердом, жидком и газообразном.

При достаточно низкой температуре вещество находится в твердом состоянии*. Расстояния между частицами кристаллического вещества составляют порядка размера самих частиц. Средняя потенциальная энергия частиц больше их средней кинетической энергии. 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 большее 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 отдалена друг от друга на большие расстояния. Средняя кинетическая энергия частиц для веществ в жидком состоянии примерно равна их средней потенциальной энергии.

* Исключением является гелий, который при атмосферном давлении остается жидким даже при 0 К.

Твердое и жидкое состояния часто принято объединять 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 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 предоставленном ему пространстве будут накапливаться положительно и отрицательно заряженные частицы. Происходит *термическая ионизация*, и газ переходит в *плазменное состояние* (плазма — смесь атомных ядер, электронов и положительно заряженных ионов). В таком состоянии газ становится проводником электричества. 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.

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.

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. Они характеризуют электростатическое притяжение или отталкивание, возникающее между полярными молекулами и неполярными, в которых возникают диполи под действием внешних факторов. Такие силы называют *силами Ван-дер-Ваальса* (в честь ученого, который предложил уравнение состояния газа, учитывающее межмолекулярное взаимодействие).

На сравнительно больших расстояниях между молекулами, когда их электронные оболочки не перекрываются, проявляется только действие сил притяжения. Если молекулы полярны, то возникает электростатическое взаимодействие их друг с другом, называемое *ориентационным*. Оно тем значительнее, чем больше дипольный момент молекул. Повышение температуры ослабляет это взаимодействие, так как тепловое движение нару-

шает взаимную ориентацию молекул. Притяжение полярных молекул быстро уменьшается с расстоянием между ними. Теория (В. Кеезом, 1912 г.) дает следующее соотношение для энергии ориентационного взаимодействия между двумя одинаковыми полярными молекулами:

$$U_{\text{ор}} = -2\mu^4 N_A / (3RT r^6), \quad (1.62)$$

где μ — дипольный момент молекулы; N_A — число Авогадро; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура; r — расстояние между двумя взаимодействующими молекулами.

Это соотношение выполняется вполне точно для условий высоких температур и небольших давлений, когда расстояние между диполями значительно больше длины диполя.

Неполярные молекулы, попав в поле соседних полярных частиц (молекул, ионов), поляризуются, в них возникает индуцированный дипольный момент. Взаимодействие индуцированных диполей тем значительнее, чем легче деформируется молекула. Энергия взаимодействия таких молекул возрастает с увеличением дипольного момента и быстро уменьшается с ростом расстояния r между ними, но от температуры не зависит, так как наведение диполей происходит при любом пространственном расположении молекул. Теория (Дебай, 1920 г.) дает для энергии *индукционного* взаимодействия между двумя одинаковыми полярными молекулами следующее соотношение:

$$U_{\text{инд}} = -2\alpha\mu^2/r^6, \quad (1.63)$$

где α — поляризуемость молекулы.

Энергия межмолекулярного притяжения не ограничивается слагаемыми $U_{\text{ор}}$, $U_{\text{инд}}$. Для таких неполярных веществ, как Ne и Ag, 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 диполи «ядро — электрон» оказываются часто обращенными друг к другу противоположно заряженными полюсами. Это обуславливает притяжение молекул. Данное взаимодействие называют *дисперсионным* (это название связано с тем, что колебания электрических зарядов вызывают 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. Энергия дисперсионного

взаимодействия между двумя одинаковыми частицами приближенно выражается уравнением

$$U_{\text{дисп}} = -3h\nu_0\alpha^2/4r^6, \quad (1.64)$$

где h – постоянная Планка; ν_0 – частота колебаний молекулы, отвечающая нулевой энергии частицы E_0 , т. е. энергии при $T=0$ (нулевая энергия колеблющейся частицы выражается соотношением $E_0 = h\nu_0/2$); α – поляризуемость частицы, величину $h\nu_0$ приближенно можно считать равной энергии ионизации.

Кроме сил притяжения между молекулами действуют силы отталкивания. Энергия отталкивания приблизительно пропорциональна r^{-12} . Суммарная энергия межмолекулярного взаимодействия описывается соотношением

$$U = -n/r^6 + m/r^{12}, \quad (1.65)$$

где m и n – постоянные, зависящие от природы вещества.

Уравнение (1.65) называется *формулой Леннарда – Джонса* (1924 г.).

Энергия межмолекулярного взаимодействия составляет, как правило, 8–16 кДж/моль. Вклад индукционного взаимодействия обычно невелик.

3.2. КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ

1. Общее представление о строении кристаллов. Понятие «кристалл» 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. Так, кристаллы кварца (рис. 1.66) различны по форме, хотя углы между соответственными гранями, например a и b или b и c , у них одинаковы.

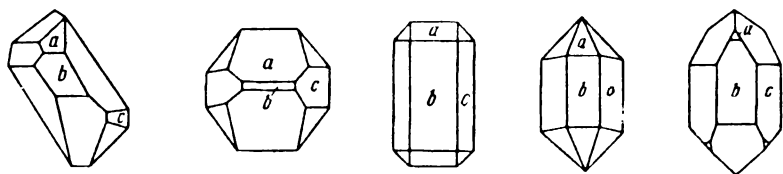


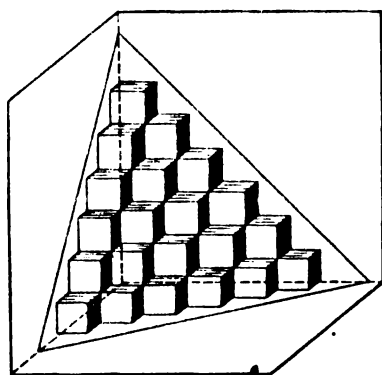
Рис. 1.66. Формы кристаллов кварца

Для описания строения кристалла 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, 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. 1.67а иллюстрирует образование грани кристалла, состоящего из кубиков, а на рис. 1.67б показано, что две грани CB и CB' построенного из кубиков кристалла могут отсекать на оси z отрезки OC и OC' , относящиеся друг к другу как 2 : 1.

Частицы, из которых состоят кристаллы, — атомы, ионы или молекулы — располагаются в пространстве 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 . Эти длины характеризуют целыми относительными значениями, выраженными как отношения длин отрезков к величинам, пропорциональным периодам кристаллической решетки (периоды решетки соответствуют ребрам элементарной ячейки-параллелепипеда). Такие обозначения называют *кристаллографическими индексами* граней, или *индексами Миллера* (1829 г.). На рис. 1.68 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. Гадוליным (1867 г.); она основана на особенностях симметрии кристаллов.



a

Рис. 1.67. Иллюстрация закона целых чисел:

a – формирование грани октаэдрического кристалла, построенного из ячеек, имеющих форму куба; *б* – проекции граней на координатной оси

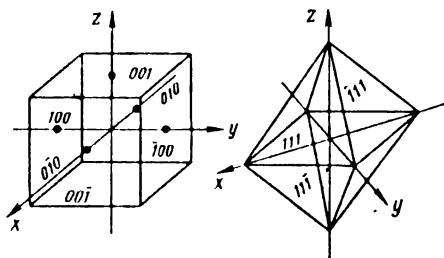
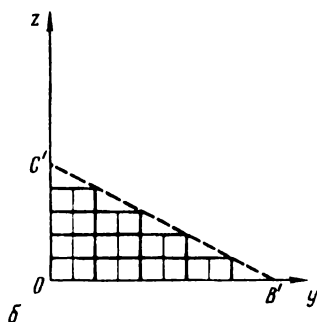
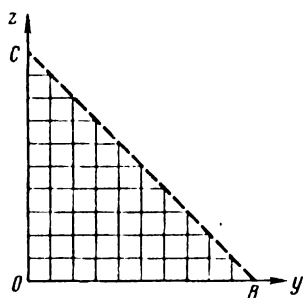


Рис. 1.68. Кристаллографические индексы граней кубического и октаэдрического кристаллов

Симметричные геометрические фигуры обладают одним или несколькими элементами симметрии: центром, осями или плоскостями симметрии. *Центром симметрии* *С* называют точку, делящую пополам всякую проходящую через нее

прямую, проведенную до пересечения с гранями фигуры (рис. 1.69). *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 обладает всякая фигура – поворот на 360° вокруг любой линии приводит к совмещению).

Возможны 32 группы симметрии кристаллических форм, каждая из которых характеризуется определенным сочетанием элементов симметрии. Сейчас известны кристаллы всех 32 групп симметрии (во времена А. В. Гадолина было известно около 20 групп).

Все группы 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 необязательно) и центр симметрии. Примерами веществ, кристаллизующихся в триклинной системе, являются $K_2Cr_2O_7$ и $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Моноклинные кристаллы ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$, винная кислота $C_4H_6O_6$ и др.) имеют ось 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 включает 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).

Высшая категория имеет только одну сингонию – *кубическую*.

Кристаллы этой сингонии (CaF_2 , $NaCl$, $NaClO_3$) имеют несколько осей высшего порядка. На рис. 1.70 приведены примеры кристаллов, принадлежащих к указанным сингониям.

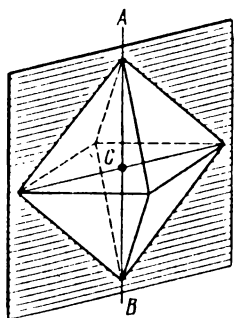


Рис. 1.69. Элементы симметрии октаэдра: центр симметрии C , ось симметрии AB ($n=4$), плоскость симметрии (заштрихована).

Октаэдр имеет также другие оси и плоскости симметрии (на рисунке не показаны)

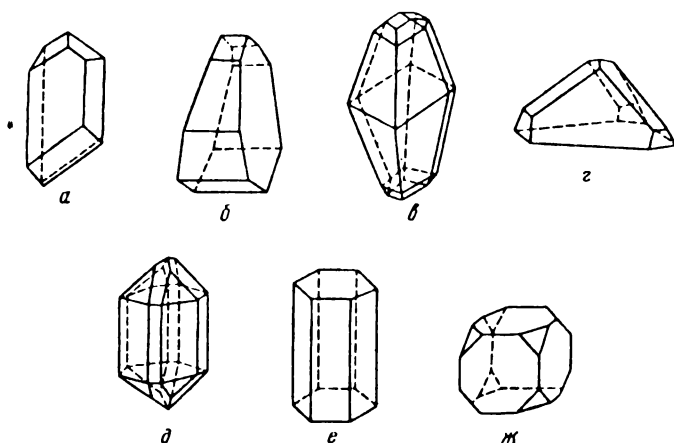


Рис. 1.70. Кристаллы различных сингоний.

Низшая категория, сингонии: *a* – триклинная (кислый виннокислый стронций $\text{Sr}[(\text{COOH}(\text{CHON})_2\text{COO})_2]$); *b* – моноклинная (молочный сахар $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$); *c* – ромбическая (сера); средняя категория, сингонии: *z* – тригональная (тригидрат периодата натрия $\text{NaIO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$); *d* – тетрагональная (касситерит SnO_2); *e* – гексагональная (нефелин $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$); высшая категория: *ж* – кубическая сингония (каменная соль NaCl).

Необходимым условием для образования кристаллов высокой симметрии является симметричность составляющих их частиц. Большинство молекул, в частности органических, несимметрично, поэтому кристаллы высокой симметрии составляют лишь небольшую долю от общего числа известных.

Одно и то же вещество может иметь различные кристаллические формы, которые отличаются по внутреннему строению, а значит, 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°C превращается в ярко-желтую ромбическую форму.

Нередко также наблюдается явление *изоморфизма* – два разных по природе вещества образуют кристаллы одинаковой структуры. Такие вещества могут замещать друг друга в кристаллической решетке, образуя смешанные кристаллы. Примером изоморфных веществ являются алюмокалиевые и хромокалиевые квасцы $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Смешанные кристаллы являются совершенно однородными смесями твердых веществ – это *твердые растворы замещения*. Поэтому можно сказать, что изоморфизм – это способность образовывать твердые растворы замещения.

Квасцы иллюстрируют наиболее совершенный изоморфизм, ког-

да 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. При соблюдении не всех признаков сходства соединений изоморфизм считается несовершенным (что проявляется в ограниченной смешиваемости) или же вообще отсутствует. Так, несовершенен изоморфизм соединений SrSO_4 и $\text{K}[\text{BF}_4]$. Вещества NaCl и KCl неизоморфны, хотя и тип связи, и химический состав, и форма кристаллов, и строение их тождественны (сказывается различие в радиусах Na^+ и K^+). Из-за различия атомных радиусов и типа химической связи неизоморфны также CuCl и CuZn , кристаллы которых имеют одинаковую структуру и одинаковую форму. Хотя $r(\text{Na}^+) \approx r(\text{Cu}^+)$, 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. Как указано выше, это расположение может быть представлено в виде кристаллической решетки — пространственного каркаса, образованного пересекающимися друг с другом плоскостями. В точках пересечения трех плоскостей (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 только в XX столетии, после того как в 1912 г. Лауэ, Фридрих и Книппинг (Германия) открыли явление дифракции рентгеновских лучей, на котором основан метод рентгеноструктурного анализа.

Длины волн рентгеновских лучей имеют тот же порядок величины, 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 (рис. 1.71). 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 (атомные плоскости p_1, p_2, p_3, p_4). 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 излучения происходит в том случае, когда δ равно целому числу длин волн, тогда отраженные волны находятся в одинаковой фазе. Как видно из рис. 1.71, луч S_1 ,

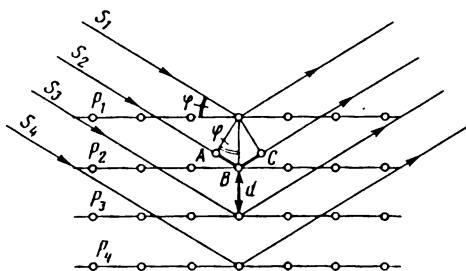


Рис. 1.71. К выводу уравнения Брегга-Вульфа

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

$$n\lambda = 2d \sin \varphi \quad (n - \text{целое число}). \quad (1.66)$$

Уравнение (1.66), выведенное одновременно и независимо в 1913 г. Брэггом (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 отражения 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, поэтому отражение от них будет слабым; только от немногих плоскостей достигается яркое отражение. Интенсивность отраженных лучей неодинакова и зависит от числа атомов, приходящихся на единицу площади плоскости отражения, а также от рассеивающей способности атомов данного вида.

Рентгеноструктурный анализ кристаллов часто проводят методом вращения образца. По этому методу кристалл закрепляют на стержне в центре цилиндрической камеры, на внутренней стенке которой имеется фотографическая пленка (рис. 1.72). Кристалл приводят во вращение. Сбоку в камеру направляют через диафрагму рентгеновский луч так, чтобы он падал перпендикулярно оси вращения.

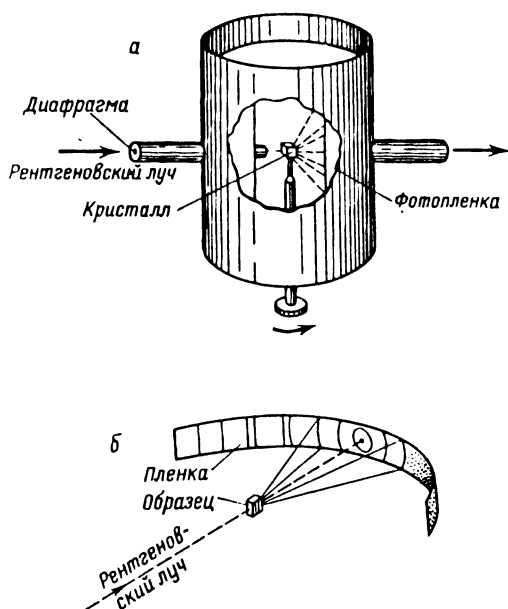


Рис. 1.72. Схема выполнения рентгеноструктурного анализа кристаллов по методу вращения образца (а) и по методу Дебая – Шеррера (б)

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 по соотношению (1.66) рассчитывают его рентгенограмму (набор значений межатомных расстояний), 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 собой сложную задачу, и проводимые при этом расчеты обычно очень трудоемки (в настоящее время их проводят с помощью ЭВМ).

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, отраженные лучи регистрируют на фото-

пленке (рис. 1.72б). 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 кристаллов некоторых типов полное установление структуры этим методом вообще невозможно.

Обычно метод порошка используют не для установления структуры, а для идентификации веществ и для проведения рентгенофазового анализа. Получив дебаеграмму, по справочным данным для дебаеграмм различных веществ определяют, какое вещество взято для анализа или сколько его содержится в смеси (об этом судят по интенсивности линий). Анализ с помощью дебаеграммы по сравнению с химическим анализом обеспечивает быстроту определения и позволяет решать многие задачи, недоступные для химического анализа. Например, по дебаеграммам легко различить смеси $\text{KBg} + \text{NaCl}$ и $\text{NaBg} + \text{KCl}$, 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 могут заметно отличаться. Положение протонов, у которых отсутствуют электронные оболочки, вообще не может быть установлено рентгеноструктурным анализом. Для решения этой задачи используют метод исследования, основанный на *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.

* 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.

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* (ковалентных) кристаллических решеток находятся атомы, соединенные друг с другом ковалентными связями. Веществ, имеющих атомную решетку, 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, все вещества, имеющие атомные решетки, 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. Это твердые водород, хлор, диоксид углерода и другие вещества, которые при обычной температуре газообразны. Кристаллы большинства органических веществ также относятся к этому типу. Молекулярные кристаллические вещества характеризуются значительной летучестью, твердость их невелика, они легкоплавки. Особенно низкие 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 чередуются положительные и отрицательные ионы, характерны для соединений элементов, сильно отличающихся по электроотрицательности. Представителями этого типа 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 прочные, 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^- , $[\text{HgI}_4]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{AlF}_6]^{3-}$. Связи между частицами, образующими такую решетку, являются ионными, но внутри этих сложных ионов атомы, как правило, соединены ковалентной связью. Поскольку комплексные ионы имеют большие

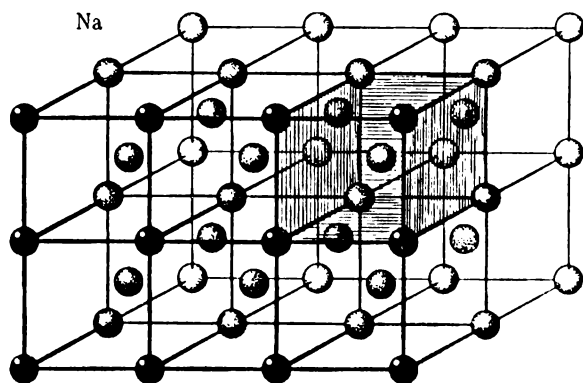


Рис. 1.73. Кристаллическая решетка натрия.

Штриховкой выделена элементарная ячейка (кубическая объемноцентрированная структура)

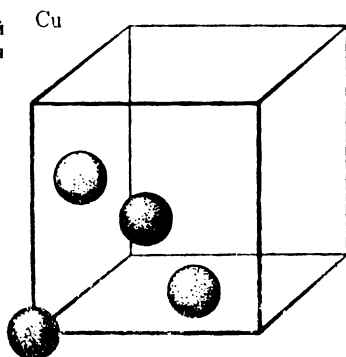
размеры, то силы взаимодействия частиц в решетке, содержащей многоатомные ионы, значительно слабее, чем в решетке, состоящей из одноатомных ионов с теми же зарядами. Ввиду этого температуры плавления и твердость соединений, содержащих многоатомные ионы, более низкие. Например, температура плавления NaCl равна 801°C , NaNO_3 — только 308°C .

Кристаллические решетки, образуемые металлами, называются *металлическими*. В узлах таких решеток находятся положительные ионы металлов, а валентные электроны передвигаются между ними в различных направлениях. Совокупность свободных электронов иногда называют *электронным газом*. Такое строение решетки обуславливает 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.

Как указано выше, 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. 1.73 изображена кристаллическая решетка металлического натрия, в которой штриховкой показана одна из элементарных ячеек. Элементарная ячейка 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. 1.74 показана элементарная ячейка меди.

4. Некоторые кристаллические структуры. Начнем рассмотрение структуры кристаллов со структур металлов. Для кристал-

Рис. 1.74. Элементарная ячейка кристаллической решетки меди (кубическая гранецентрированная структура)



лической решетки большинства металлов характерна максимально плотная упаковка частиц. Возможны два варианта плотнейшей упаковки сферических тел – *кубическая гранецентрированная* и *гексагональная* (рис. 1.75). Эти структуры отличаются расположением слоев шаров (показаны на рис. 1.75 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 плотнейшую кубическую упаковку, является медь (см. рис. 1.74), гексагональную – магний.

Для некоторых металлов характерна иная кристаллическая решетка, а именно *кубическая объемноцентрированная*. Такую структуру, в частности, имеют щелочные металлы (см. рис. 1.73). Координационное число в этом случае равно 8.

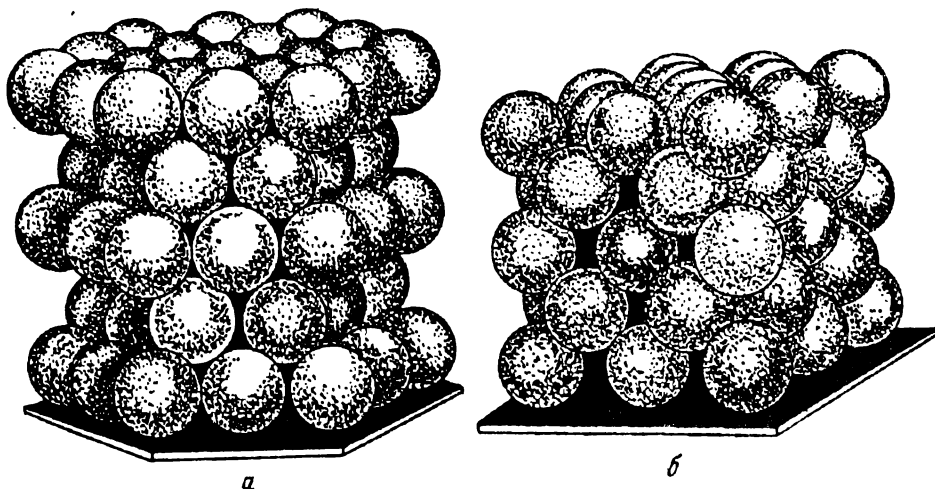


Рис. 1.75. Плотнейшие упаковки шаров:
а – гексагональная; б – кубическая гранецентрированная

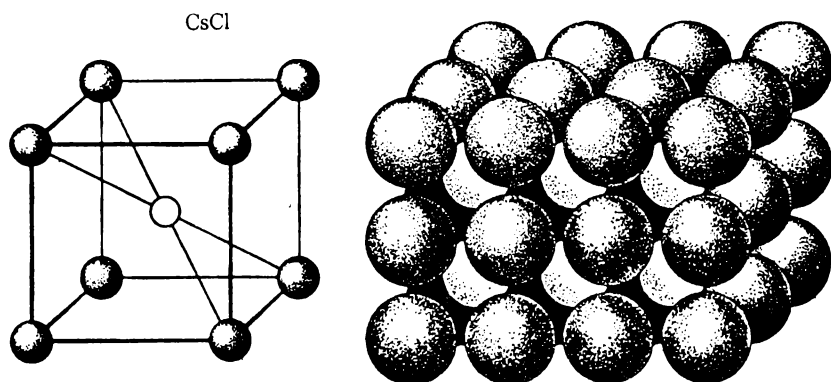


Рис. 1.76. Кристаллическая решетка хлорида цезия.
Светлые шары – ионы Cs^+ , темные – ионы Cl^- . Слева показана ячейка CsCl

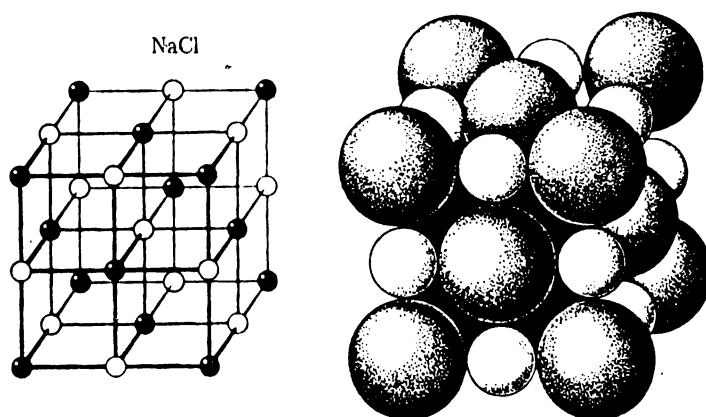


Рис. 1.77. Кристаллическая решетка хлорида натрия.
Светлые шары – ионы Na^+ , темные – ионы Cl^- . Слева показана элементарная ячейка NaCl

Структуру, сходную с объемноцентрированной решеткой металлов, имеет хлорид цезия (рис. 1.76). 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. 1.77). 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 хлорид-ионы. Координационное число как для иона Na^+ , так и для Cl^- в структуре хлорида натрия равно 6, т. е. вокруг каждого иона располагаются шесть ионов другого знака, таким образом образуется правильный октаэдр.

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 образуют структуру типа NaCl .

Некоторые простые вещества (кремний, германий, серое олово) имеют кристаллические решетки, принадлежащие к структурному типу алмаза, ячейка такой решетки изображена на рис. 1.78. В решетке алмаза каждый атом углерода связан четырьмя ковалентными связями с четырьмя другими атомами углерода. Ячейка этой решетки построена следующим образом. К 14 атомам, составляющим гранецентрированное кубическое расположение, добавляется еще 4 атома. 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. 1.79а). 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. 1.79а и 1.78). Структурный тип сфалерита характерен для бинарных соединений, в молекулах которых суммарное число валентных электронов такое же, как и у углерода (алмазоподобные полупроводники). Такой структурой обладают, в частности, SiC , BN (кубическая форма), AlP , InAs , InSb , GaAs , CuCl . Суммарное число внешних электронов атомов, входящих в молекулы этих соединений, составляет 8, к. ч., как и у алмаза, равно 4.

Строение другой модификации ZnS – вюртцита – показано на рис. 1.79б. В представленном фрагменте решетки атомы одного вида (S) располагаются

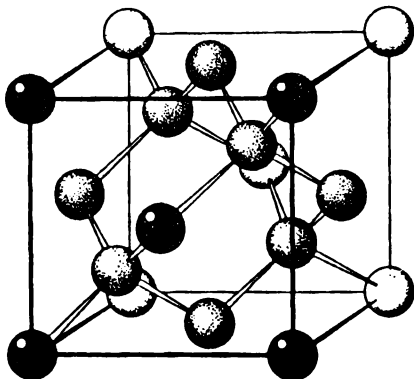


Рис. 1.78. Кристаллическая решетка алмаза

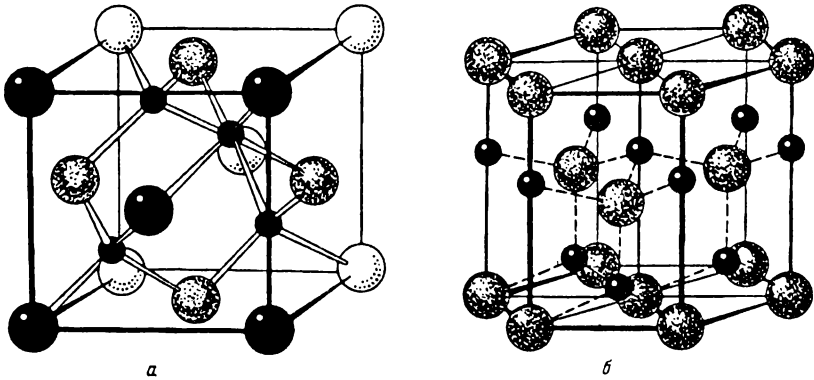


Рис. 1.79. Кристаллические решетки модификаций сульфида цинка: а – сфалерит; б – вюртцит; маленькие шары – ионы Zn^{2+} , большие – S^{2-}

в углах шестигранной призмы, в центре ее верхней и нижней граней и внутри трех из шести трехгранных призм, составляющих рассматриваемую шестигранную призму. Атомы другого вида (Zn) находятся на боковых ребрах всех шести указанных трехгранных призм, а также внутри тех из них, где имеются атомы другого элемента (S). 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 различаются.

Аналогично вюртциту построены кристаллы льда. Если заметить атомы цинка и серы в вюртците молекулами воды, то получим структуру льда. Фрагмент этой структуры показан на рис. 1.80. Каждая молекула H_2O в кристалле льда соединена водородными связями с четырьмя другими молекулами. Водородные связи молекул имеют тетраэдрическую направленность, обусловленную тетраэдрическим расположением sp^3 -гибридных орбиталей атома кислорода, две из которых дают ковалентную связь с атомами водорода, а две другие заняты неподеленными электронными парами, которые притягиваются ионами водорода соседних молекул H_2O . На рис. 1.81 черные кружки показывают положение водорода, а штриховка – область, где сосредоточен отрицательный заряд.

Как видно из рис. 1.80, кристал-

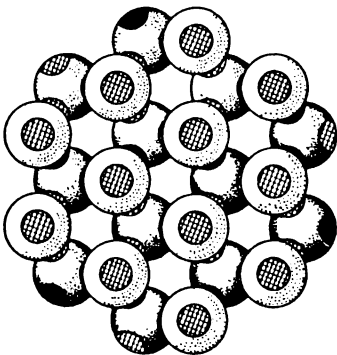


Рис. 1.80. Структура льда

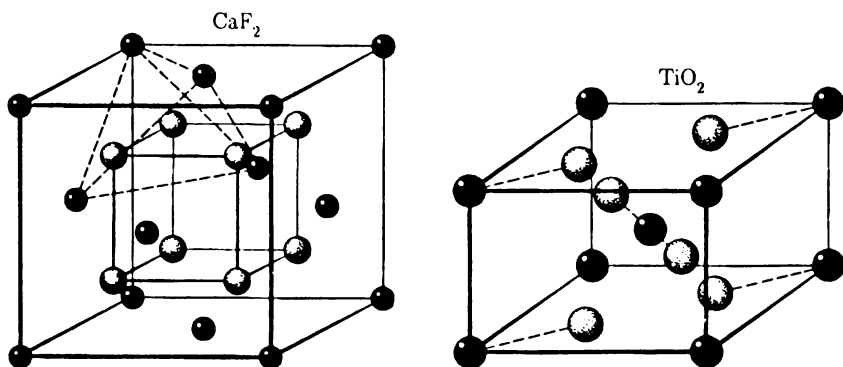


Рис. 1.81. Кристаллические решетки флюорита CaF_2 и рутила TiO_2 . Светлые шары – ионы F^- или атомы O, темные шары – ионы Ca^{2+} или атомы Ti

лическая структура льда имеет полости, что обуславливает 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 флюорита CaF_2 (рис. 1.81) 8 ионов F^- , расположенных в вершинах куба, находятся в окружении 14 ионов Ca^{2+} , 8 из которых занимают вершины и 6 – центры граней большого куба. Каждый ион фтора окружен тетраэдрически четырьмя ионами кальция (на рисунке показан пунктиром один тетраэдр). В изображенной элементарной ячейке ионов кальция больше, чем фторид-ионов. Однако все фторид-ионы 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 F^- приходится в среднем $8 (\frac{1}{8}) + 6 (\frac{1}{2}) = 4$ иона Ca^{2+} , что и соответствует формуле CaF_2 .

Другой распространенной структурой соединений вида AB_2 является структура рутила TiO_2 (см. рис. 1.81). В элементарной ячейке рутила атомы титана образуют объемноцентрирован-

ный 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 равностороннего 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, в действительности кристаллы всегда имеют отклонения от этой схемы. Вполне упорядоченное расположение частиц отвечает идеальным кристаллам, к которым более или менее приближаются встречающиеся в природе и получаемые искусственно реальные кристаллы.

Нарушения в идеальном расположении 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. 1.82а). Такой дефект называется *вакансией*. Если же атом вещества или примеси попадает между атомами в узлах решетки (рис. 1.82б), 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. 1.83а), такой тип дефекта в ионном кристалле называется *дефектом по Шоттки*. Внедрение иона в междоузлие сопровождается появлением на его прежнем месте вакансии, которую можно рассматри-

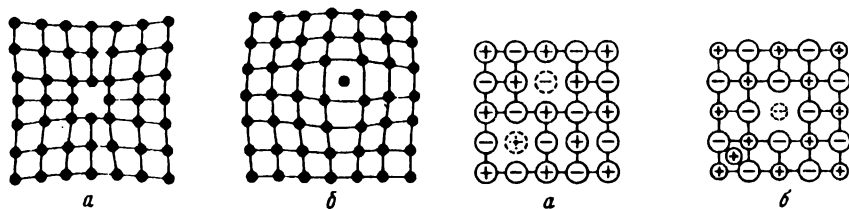


Рис. 1.82. Точечные дефекты в металлической кристаллической решетке:
а – вакансия; б – дефект внедрения

Рис. 1.83. Точечные дефекты в ионных кристаллах:
а – дефект по Шоттки; б – дефект по Френкелю; пунктиром показаны вакансии

вать как центр заряда противоположного знака (см. рис. 1.83б), такой дефект называют *дефектом по Френкелю*.

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 полость 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 по Френкелю всегда образуются в результате перемещения катионов, которые обычно значительно меньше анионов и легче внедряются в решетку. Такие дефекты характерны, например, для AgBr , концентрация ионов Ag^+ в междоузлиях кристаллов этой соли при 210 и 300 °С составляет соответственно 0,076 и 0,4%. Возникновению дефектов по Френкелю способствует малый радиус катионов и легкая деформируемость, т. е. высокая поляризуемость анионов. Наоборот, дефекты по Шоттки характерны для соединений, катионы и анионы которых имеют примерно одинаковые размеры и мало поляризуемы, что затрудняет их внедрение.

Отсутствие атома (иона) одного из элементов соединения в некоторых узлах его кристаллической решетки обуславливает изменение его состава – *отклонение от стехиометрии* *. Известен ряд веществ, в кристаллах которых дефектов по 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 оксид и карбид титана. Их состав можно выразить в общем виде формулами TiO_x , $x = 0,70 + 1,30$ и TiC_x , $x = 0,60 + 1,00$.

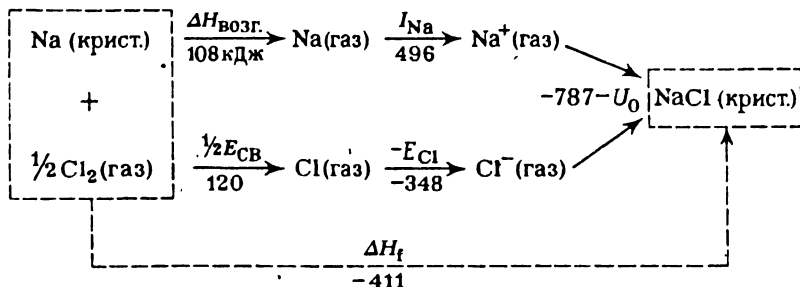
Отклонения от стехиометрии могут быть связаны и с дефектами внедрения, возможны также различные комбинации двух рассмотренных механизмов. Известны также линейные, поверхностные и объемные дефекты. Среди неорганических веществ имеется огромное число нестехиометрических соединений, таковыми, в частности, являются большинство оксидов, нитридов, гидридов, карбидов и силицидов *d*-элементов.

6. Энергия кристаллической решетки. Важной энергетической характеристикой кристаллов является энергия кристаллической решетки, измеряемая работой, которую необходимо совершить для разделения кристалла на ионы и удаления их на бесконечно

* *Стехиометрия* – учение о количественных соотношениях между веществами, участвующими в химической реакции. Включает законы сохранения массы, постоянства состава, эквивалентов и кратных соотношений (законы стехиометрии).

большое расстояние друг от друга. Эту величину обычно относят к одному молю вещества.

Энергия кристаллической решетки может быть найдена из экспериментальных данных. Для этого требуется знание энергетических эффектов ряда процессов, совокупность которых может быть представлена схемой, называемой *циклом Борна-Габера*. Разберем этот цикл на примере 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 энергии кристаллической решетки U_0 . Для получения ионов натрия требуется перевести металлический натрий в газообразное состояние, на это затрачивается теплота возгонки $\Delta H_{\text{возг.}}^\circ$, затем нужно подвергнуть атомы ионизации, что требует энергии ионизации I_{Na} . Для получения хлорид-ионов необходимо сначала разорвать связь в молекуле Cl_2 (на получение 1 моль Cl требуется энергия, равная половине энергии связи $\text{Cl}-\text{Cl}$, т. е. $\frac{1}{2} E_{\text{св}}$), 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 реакции не зависит от пути, по которому проходит процесс, а определяется только начальным и конечным состоянием системы. Поскольку в обоих рассмотренных вариантах процесса конечное

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

и начальное состояния одинаковы, то суммарный энергетический эффект первого процесса равен тепловому эффекту второго, т. е. теплоте образования NaCl из простых веществ. Таким образом, можно записать:

$$\Delta H_f^\circ - \Delta H_{\text{возг}}^\circ + I_{\text{Na}} + \frac{1}{2}E_{\text{св}} - E_{\text{Cl}} - U_0,$$

$$\text{откуда } U_0 = -\Delta H_f^\circ + \Delta H_{\text{возг}}^\circ + I_{\text{Na}} + \frac{1}{2}E_{\text{св}} - E_{\text{Cl}}. \quad (1.67)$$

Значения энергии кристаллической решетки для некоторых соединений, найденные из экспериментальных данных, приведены в 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:

$$U_0 = \frac{\alpha \nu Z_k Z_a}{r_k + r_a} \left(1 - \frac{\rho}{r_k + r_a} \right),$$

где Z и r — заряды и радиусы ионов (индексы k и a относятся к катиону и аниону); α и ρ — константы, если U_0 выражено в кДж/моль, а r — в пм, то $\alpha = 1,214 \cdot 10^5$, $\rho = 34,5$; 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 температуры кристаллизации. Изменение физико-химических свойств вещества при его отвердевании (плавлении), как правило, невелико. Это видно из данных табл. 1.16, в которой приводятся относительные изменения объема V , теплоемкости C и коэффициентов сжимаемости κ при плавлении, а также теплоты плавления $\Delta H_{пл}$ для 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 $\approx 10\%$. Это означает, что межчастичное расстояние меняется всего лишь на $\approx 3\%$, т. е. расположение частиц в жидкости близко к их расположению в кристалле. Близость же значений теплоемкости жидкого расплавленного и отвердевшего вещества свидетельствует о сходстве теплового движения частиц в жидких и твердых телах. Их энергетическое сходство при температуре плавления подтверждается и тем, что в отличие от теплот парообразования $\Delta H_{пар}$ теплоты плавления $\Delta H_{пл}$ невелики. Так, для иодоводорода $\Delta H_{пар} = 21$ кДж/моль, а $\Delta H_{пл} = 2,9$ кДж/моль (см. также табл. 1.16). Это свидетельствует, что в жидкости, по крайней мере вблизи температуры кристаллизации, упорядоченное расположение частиц, свойственное кристаллам, 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,

Таблица 1.16. Некоторые характеристики металлов при температуре плавления

Металл	Т. пл., °С	$\frac{V_{ж}-V_{к}}{V_{к}} \cdot 100$	$\frac{C_{ж}-C_{к}}{C_{к}} \cdot 100$	$\frac{\kappa_{ж}-\kappa_{к}}{\kappa_{к}} \cdot 100$	$\Delta H_{пл}$, 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

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 обнаруживается 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, когда кристаллизация требует значительной «переупаковки» частиц, ее достижение затруднено. Это обуславливает возможность переохлаждения жидкости, т. е. охлаждения ее до температуры ниже температуры плавления.

Из жидких тел для неорганической химии наибольший интерес представляют вода и водные растворы, поэтому остановимся на структуре воды и механизме процесса растворения.

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 $2,0 \text{ г/см}^3$, а в действительности плотность льда равна $0,9 \text{ г/см}^3$.

Физики Бернал и Фаулер (Англия), тщательно проанализировавшие результаты рентгеноструктурного исследования воды, в 1933 г. установили, что в жидкой 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 воде близко к четырем, так, при 2, 30 и 83°C оно равно соответственно 4,4; 4,6 и 4,9. Большая часть водородных связей, соединяющих молекулы H_2O в кристалле льда, сохраняется и в воде: доля разорванных водородных связей при 0, 25, 60 и 100°C составляет соответственно около 9, 11, 16 и 20%.

Наличие элементов кристаллической структуры наряду с большим дипольным моментом молекулы H_2O обуславливает очень большое значение относительной диэлектрической проницаемости воды ϵ ; при 25°C она равна 79,5. Таким образом, электростатическое 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 диссоциации в растворителях 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 другие, хотя для подобных соединений степень диссоциации может не равняться 100 %.

3. Физико-химические процессы в растворах электролитов. 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 растворы содержат ряд неустойчивых, превращающихся друг в друга соединений растворенного вещества с водой – *гидратов* (в общем случае при взаимодействии растворенного вещества с растворителем образуются *сольваты*). Сам процесс образования гидратов называется *гидратацией*. В отличие от процесса гидролиза (см. разд. 6.5) при гидратации не происходит разложение молекул воды. Применяя физико-химические методы исследования, Д. И. Менделеев доказал существование гидратов в жидкой фазе (в системах $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{CH}_3\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$). Действительно, как теперь хорошо известно, в растворах содержатся относительно устойчивые молекулярные группы, образованные молекулами растворителя и растворенного вещества. По мере уменьшения полярности растворителя его способность к образованию молекулярных соединений снижается. Нередко связь между молекулами растворителя и частицами растворенного вещества сохраняется и в твердом состоянии – при кристаллизации из раствора выделяются *кристаллосольваты* (кристаллогидраты – при кристаллизации из водного раствора). Примерами таких веществ являются $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiClO}_4 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$, $\text{AlBr}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$.

Представление о гидратации ионов, введенное в науку в 1890 г. русскими химиками И. А. Каблуковым и В. А. Кистяковским и объединившее теорию электролитической диссоциации Аррениуса (см. разд. 6.4) с химической теорией растворов Д. И. Менделеева, оказалось чрезвычайно плодотворным для объяснения свойств растворов электролитов.

Интенсивность взаимодействия ионов растворенного вещества с молекулами воды может быть охарактеризована *теплотой гидратации ионов* ΔH_r – количеством теплоты, которое выделяется при переводе одного моля ионов из вакуума в водный раствор. Величина ΔH_r может быть найдена из экспериментальных данных; имеются также теоретические методы расчета.

Для расчета ΔH_r по экспериментальным данным нужно знать энергию кристаллической решетки U_0 и теплоту растворения ΔH_p . Процесс растворения соли можно представить проходящим в две стадии: разрушение кристалла на ионы, сопровождающееся поглощением теплоты, равной энергии U_0 , и гидратация, в результате которой выделяется теплота ΔH_r . Очевидно, тепловой эффект растворения соли равен алгебраической сумме этих величин:

$$\Delta H_p = \Delta H_r + U_o,$$

$$\text{откуда } -\Delta H_r = U_o - \Delta H_p. \quad (1.68)$$

При расчетах по уравнению (1.68) определяется 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 собой довольно трудную задачу. В 1977 г. автором данной книги было установлено, что теплоту гидратации отдельных ионов можно довольно точно определить как сумму

$$\Delta H_r = \Delta H_{r(1)} + \Delta H_{r(2)} + A_n, \quad (1.69)$$

где $\Delta H_{r(1)}$, $\Delta H_{r(2)}$ — тепловой эффект взаимодействия иона соответственно с ближайшими молекулами воды и с остальными молекулами воды; A_n — работа разрыва водородных связей при образовании полости, занимаемой ионом в растворе.

Для первого слагаемого уравнения (1.69) 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. В частности, для иона Na^+ было получено $\Delta H_r = -473$ кДж/моль. Зная ΔH_r иона одного вида и суммарную теплоту ΔH_r для солей, можно найти ΔH_r других ионов (табл. 1.17).

Большинство ионов в растворе прочно связывается с окружающими их молекулами воды с образованием аквакомплексов, которые нередко сохраняются при выделении соли из раствора в виде кристаллогидратов. Например, рентгеноструктурный анализ таких соединений, как $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Nd}(\text{BrO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, показывает, что в них содержатся комплексные ионы $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$.

4. Аморфное состояние. Аморфные вещества отличаются от кристаллических изотропностью, т. е. подобно жидкости они имеют одинаковые значения 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,

Таблица 1.17. Теплоты гидратации ионов

Ион	ΔH_r , кДж/моль	Ион	ΔH_r , кДж/моль	Ион	ΔH_r , 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

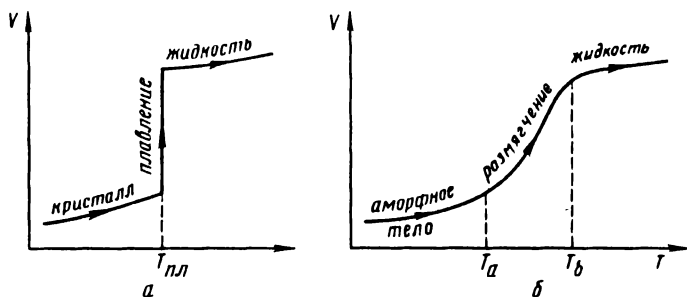


Рис. 1.84. Изменение объема кристаллических (а) и аморфных (б) веществ при нагревании

отличающий аморфное состояние твердого вещества от кристаллического состояния. Так, в отличие от кристаллического вещества, имеющего определенную температуру плавления, при которой происходит скачкообразное изменение свойств (рис. 1.84а), аморфное вещество характеризуется интервалом размягчения (T_a – T_b) и непрерывным изменением свойств (рис. 1.84б). В зависимости от природы вещества этот интервал может иметь значение порядка десятков и даже сотен градусов.

Аморфные вещества менее устойчивы, чем кристаллические. Любое аморфное вещество в принципе должно кристаллизироваться, и этот процесс должен быть экзотермическим. Поэтому теплота образования аморфного вещества всегда менее отрицательна, чем теплота 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 небольшое различие в структуре кристаллов и аморфных веществ, а одинаковый порядок значений теплоты перехода из аморфного в кристаллическое состояние (в данном примере она равна -19 кДж/моль) с теплотами кристаллизации 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 этих веществ. Поэтому, если не прибегать к специальным методам, 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 расплавленных сред затрудняет движение и переориентировку молекул, что препятствует образованию зародышей твердой фазы. Поэтому при быстром охлаждении многих 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) затвердевший 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 в кристаллической решетке которых близко к плотнейшей упаковке, легко кристаллизуются, а расплавленные силикаты часто переходят в стеклообразное состояние. Органические соединения, содержащие много гидроксильных групп (например, глицерин), в отличие от углеводов, затвердевая, обычно не кристаллизуются – сказывается влияние водородных связей.

ГЛАВА 4

ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

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 (*химическая термодинамика*).

4.1. ЗАКОН СОХРАНЕНИЯ ЭНЕРГИИ

В любом процессе соблюдается закон сохранения энергии. Этот закон выражается равенством

$$Q = \Delta U + A, \quad (2.1)$$

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 энергии системы как целого и ее потенциальной энергии).

Под работой A имеют в виду работу против всех сил, действующих на систему (внешнее давление, электрическое или магнитное поле и т. д.). Работу A , совершаемую системой при переходе из состояния 1, характеризуемого объемом V_1 , в состояние 2 (объем V_2), удобно представить в виде суммы

$$A = A' + \int_{V_1}^{V_2} p dV, \quad (2.2)$$

где A' — работа против всех сил, действующих на систему, кроме внешнего давления p ; V — объем системы.

Если изучаемая система находится только под действием давления, то равенство (2.2) примет вид

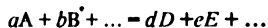
$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV. \quad (2.3)$$

В частности, работа, производимая в изобарном процессе ($p = \text{const}$), равна

$$A = p(V_2 - V_1) = p\Delta V, \quad (2.4)$$

где ΔV – изменение объема системы в процессе.

Для системы, в которой осуществляется химическая реакция, величина ΔV равна разности между суммарными объемами продуктов реакции и исходных веществ. Так, в результате химического процесса, записанного в общем виде (заглавные буквы – вещества, строчные – коэффициенты)



изменение объема системы составит

$$\Delta V = \sum V_{\text{кон}} - \sum V_{\text{исх}} = (dV_D + eV_E + \dots) - (aV_A + bV_B + \dots),$$

где $V_A, V_B, \dots, V_D, V_E$ – молярные объемы веществ А, В, ..., D, Е ...; индексы «кон» и «исх» относятся соответственно к продуктам реакции и исходным веществам.

Применительно к изобарному процессу закон сохранения энергии (2.1) запишется так:

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1). \quad (2.5)$$

Сумму внутренней энергии и произведения объема вещества на внешнее давление называют *энтальпией* (эту величину обозначают буквой H):

$$H = U + pV. \quad (2.6)$$

Энтальпия, подобно объему, давлению, температуре и внутренней энергии, является характеристикой состояния системы. Научное и практическое значение имеет изменение энтальпии в ходе процесса, т. е. разность $\Delta H = H_2 - H_1$ (абсолютные значения H неизвестны, так как точно не известна величина внутренней энергии U).

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. (В дальнейшем ради краткости наряду с термином «тепловой эффект процесса» используется термин «теплота 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 по-

стоянном давлении, т. е. в открытом сосуде, например в колбе, причем подавляющее большинство процессов проводится при $p = \text{const}$. Изобарный режим (как правило, $p = 101 \text{ кПа}$) наиболее типичен для лабораторных и промышленных процессов. Поэтому обычно рассматривают тепловой эффект при $p, T = \text{const}$, т. е. энтальпию процесса ΔH , характеризующую «теплоспособность системы» в данном процессе (не следует путать ΔH – энтальпию процесса с величиной H – энтальпией системы).

В соответствии с (2.6) для изобарного процесса имеем:

$$Q_p = \Delta H = \sum H_{\text{кон}} - \sum H_{\text{исх.}} \quad (2.7)$$

Тепловой эффект изохорных процессов ($V = \text{const}$) равен:

$$Q_V = \Delta U = \sum U_{\text{кон}} - \sum U_{\text{исх.}} \quad (2.8)$$

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*. Тепловой эффект ΔH считают положительным для эндотермических процессов и отрицательным для экзотермических (рис. 2.1). Значение ΔH реакции (в кДж) записывают после уравнения реакции (через точку с запятой), при этом значение ΔH относят к числу молей веществ, участвующих в реакции, которое указывают стехиометрическими коэффициентами, они бывают не равны 1 и дробными (поэтому слово «моль» в единицах энтальпии кДж/моль опускают). 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 растворенного вещества). Если специально не оговорено, то энтальпия реакции приводится для стандартной температуры 25°C ($298,15 \text{ K}$) и стандартного давления 101 кПа (1 атм), т. е. указывается *стандартная энтальпия ΔH°* . В термохимических уравнениях между системами реагентов и продуктов реакции ставят знак равенства (а не стрелку).

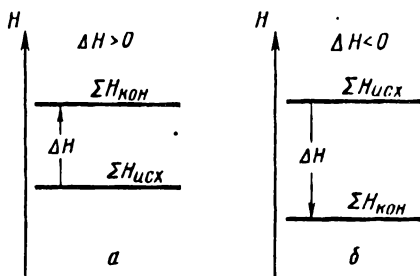
Так, запись



означает, что превращение 0,5 моль газообразного водорода и 0,5 моль газообразного хлора в 1 моль хлороводорода при 25°C и 101 кПа сопровождается выделением теплоты, равной * 92 кДж.

*В примерах приводятся округленные значения ΔH с точностью до 1 кДж.

Рис. 2.1. Энтальпийная диаграмма для эндотермического (а) и экзотермического (б) процессов



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 состав и свойства во

всех своих точках часть системы, отделенная от других частей поверхностями раздела. Например, в растворе с осадком 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.

На практике для измерения тепловых эффектов применяют калориметры. В простейшем случае калориметр представляет собой сосуд с жидкостью (обычно водой), в котором размещается камера для проведения исследуемой реакции. Вся калориметрическая система окружена оболочкой из плохо проводящего теплоту материала. Если допустить отсутствие теплообмена между калориметром и окружающей средой (для этого изучаемый процесс нужно проводить как можно быстрее), то выполняется соотношение

$$\Delta H = C\Delta T, \quad (2.9)$$

где C — теплоемкость калориметрического сосуда и исследуемого вещества; ΔT — изменение температуры.

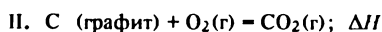
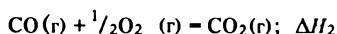
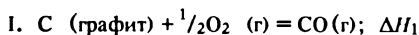
Таким образом, тепловой эффект может быть рассчитан по результатам измерения подъема (снижения) температуры в калориметре при известной теплоемкости калориметрической системы.

4.3. ЗАКОН ГЕССА

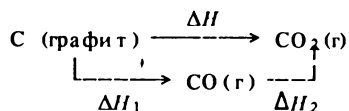
Основной закон термохимии сформулирован русским ученым Г. И. Гессом (1840 г.): если из данных исходных веществ можно получить различными способами заданные конечные продукты, то независимо от путей получения (например, от вида промежуточных продуктов) суммарный тепловой эффект будет одним и тем же. Таким образом,

тепловой эффект процесса зависит только от вида и состояния исходных веществ и продуктов реакции, но не зависит от пути перехода исходных веществ к продуктам реакции.

Закон Гесса справедлив для химических 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 получения диоксида углерода из графита двумя путями:



Представим эти реакции следующей схемой:



Очевидно

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 \text{ или } \Delta H_1 + \Delta H_2 + (-\Delta H) = 0. \quad (2.10)$$

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 до CO_2 или сначала образуется CO , а затем CO_2 , тепловой эффект будет одним и тем же. Из (2.10), в частности, следует, что

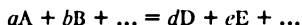
$$\Delta H_1 = \Delta H - \Delta H_2. \quad (2.11)$$

Следовательно, измерив ΔH и ΔH_2 , можно рассчитать величину ΔH_1 , которую опытным путем найти сложно (при сгорании углерода 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 изучения свойств органических соединений и процессов с их участием.

При алгебраическом суммировании теплот образования (сгорания) следует учитывать стехиометрические коэффициенты в химических уравнениях. Так, для реакции



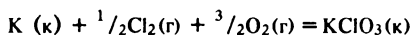
$$\Delta H = [d\Delta H_f(D) + e\Delta H_f(E) + \dots] - [a\Delta H_f(A) + b\Delta H_f(B) + \dots], \quad (2.12)$$

или

$$\Delta H = [a\Delta H_c(A) + b\Delta H_c(B) + \dots] - [d\Delta H_c(D) + e\Delta H_c(E) + \dots]. \quad (2.13)$$

Для того, чтобы с помощью закона Гесса и его следствий можно было проводить расчет тепловых эффектов процессов, используют строго фиксированные понятия теплоты образования и теплоты сгорания, отнесенные к определенным условиям измерения этих величин.

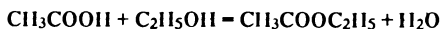
Под *теплотой (энтальпией) образования* понимают тепловой эффект образования 1 моль соединения из простых веществ, обычно находящихся в устойчивом состоянии при 25 °С и 101 кПа. Например, графит, ромбическая сера, жидкий бром, белое олово, кристаллический иод представляют собой устойчивые формы соответствующих простых веществ С, S, Br₂, Sn, I₂. Энтальпия образования выбранных простых веществ по определению равна нулю. Так, энтальпией образования KClO₃ будет тепловой эффект реакции:



Далеко не всегда величину ΔH можно определить непосредственно. Так, нельзя провести приведенную реакцию получения KClO₃. Закон же Гесса дает возможность вычислить ΔH этой реакции из энтальпий других процессов [см. выше пример для $\Delta H_f^\circ(CO)$].

Под *теплотой (энтальпией) сгорания* обычно подразумевают тепловой эффект сгорания 1 моль вещества до CO₂ (г), H₂O (ж) (продукты окисления остальных элементов определяются конкретно в каждом случае).

Согласно приведенным определениям тепловой эффект реакции между уксусной кислотой и этиловым спиртом (реакция этерификации)



в соответствии с (2.12) и (2.13) равен:

$$\Delta H = [\Delta H_f(CH_3COOC_2H_5) + \Delta H_f(H_2O)] - [\Delta H_f(CH_3COOH) + \Delta H_f(C_2H_5OH)]$$

$$\text{или } \Delta H = \Delta H_c(CH_3COOH) + \Delta H_c(C_2H_5OH) - \Delta H_c(CH_3COOC_2H_5),$$

$$\text{поскольку } \Delta H_c(H_2O) = 0.$$

Как уже указывалось, обычно термодинамические величины определяют при *стандартных условиях* – температуре 25 °С (298,15 К) и давлении $p = 101$ кПа. Следует различать понятия *стандартные условия* (включающее стандартную температуру 25 °С) и *стандартное состояние* вещества при $p = 101$ кПа и любой постоянной температуре. Для растворенных веществ за стандартное состояние принято состояние их в растворе с моляльностью, 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, запись ΔH_{298}° означает, что стандартная энтальпия измерена при 298,15 К (знаки, стоящие после запятой в значении температуры, в индексе часто не указывают), или ΔH_{1000}° – энтальпия определена при 1000 К. *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 (индекс «f» – сокращение английского слова *formation* – образование).

Для многих веществ стандартные теплоты образования известны и сведены в таблицы; обычно для термодинамических величин приводят определенные при 298,15 К значения*. 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 требуется 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



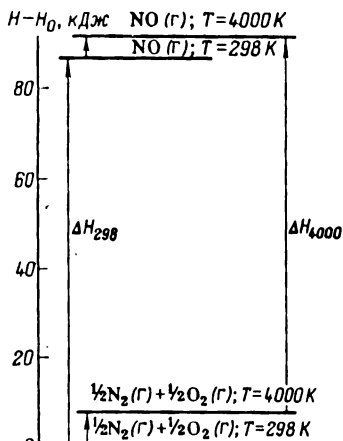
для которой $\Delta H_{500}^{\circ} = 174$ кДж, а $\Delta H_{1500}^{\circ} = 165$ кДж, т. е. при изменении температуры на 1000 °С тепловой эффект изменяется всего на 9 кДж.

Энтальпийная диаграмма на рис. 2.2 иллюстрирует влияние температуры на тепловой эффект реакции образования NO (г) из N₂ (г) и O₂ (г). Так как разность энтальпий исходных веществ

*Далее в тексте приводятся значения термодинамических величин, отнесенные к 298,15 К, поэтому для сокращения записи температура не указывается.

Рис. 2.2. Диаграмма, иллюстрирующая влияние температуры на тепловой эффект реакции $1/2 \text{ N}_2(\text{г}) + 1/2 \text{ O}_2(\text{г}) = \text{NO}(\text{г})$.

ΔH_0 — сумма энтальпий исходных простых веществ при 298 К



N_2 и O_2 при 298 и 4000 К (7 кДж) мало отличается от этой величины для продукта реакции NO (5 кДж), следовательно, расход теплоты на синтез NO при температуре электрической дуги (≈ 4000 К) лишь на 2 кДж меньше теплоты, затрачиваемой на проведение синтеза при комнатной температуре.

Следует, однако, иметь в виду, что при большом перепаде температур нельзя принять приближенное соотношение $\Delta H \approx \text{const}$, для ряда процессов, в частности, для реакций в растворах изменение ΔH с изменением температуры может быть значительным и в узком интервале температур. В общем случае это изменение тем значительнее, чем больше сумма теплоемкостей продуктов реакции отличается от суммы теплоемкостей исходных веществ.

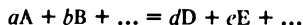
Действительно, при строгом подходе $\Delta H_{T_2} \neq \Delta H_{T_1}$, причем справедливо соотношение, вытекающее из закона Кирхгофа:

$$\Delta H_{T_2} - \Delta H_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \sum (C_p)_{\text{кон}} dT - \int_{T_1}^{T_2} \sum (C_p)_{\text{исх}} dT = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

или, в частности

$$\Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT, \quad (2.14)$$

где ΔC_p — алгебраическая сумма теплоемкостей реагентов (с учетом стехиометрических коэффициентов). Так, для реакции

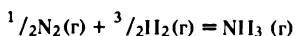


$$C_p = [d(C_p)_D + e(C_p)_E + \dots] - [a(C_p)_A + b(C_p)_B + \dots].$$

Обе суммы в квадратных скобках часто мало отличаются друг от друга, т. е.

$$\Delta C_p \approx 0 \text{ и } \Delta H^\circ_{T_2} \approx \Delta H^\circ_{T_1} (\Delta H^\circ_T \approx \Delta H^\circ_{298}).$$

Еще меньшее влияние на ΔH оказывает давление, к тому же на практике возможный интервал давлений обычно сравнительно невелик. Так, для реакции



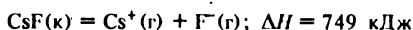
различие между значениями ΔH при давлениях 101 и 50500 кПа составляет всего $\approx 5\%$.

4.4. ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ РАЗЛИЧНЫХ ПРОЦЕССОВ

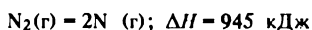
1. Химические реакции. Тепловые эффекты химических реакций изменяются в широких пределах. Теплоты образования веществ обычно составляют порядка 80–800 кДж/моль, сравнительно редко снижаясь до 40 и достигая 4000 кДж/моль и более (ΔH°_{f298} простых веществ по определению равны нулю). Теплоты сгорания, 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. Используя данные таких таблиц, можно проводить различные энергетические расчеты. Так, разность теплот образования $\text{H}_2\text{O}(\text{г})$ и $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ отвечает теплоте парообразования воды $\Delta H^\circ_{298} = 44,01$ кДж/моль.

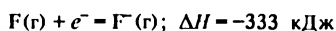
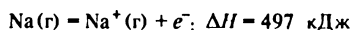
К химическим реакциям можно отнести и процесс распада ионных кристаллов на газообразные ионы, например



Тепловой эффект таких процессов называется *энергией кристаллической решетки*. Практический интерес представляют и реакции диссоциации молекул (радикалов) на атомы или ионы:



К простейшим химическим процессам можно отнести и отрыв электрона от атома и его присоединение к атому, например



Энтальпии этих процессов отвечают соответственно первой энергии ионизации (натрия I_{Na}) и средству к электрону (фтора E_{F}).

Таблица 2.1. Стандартные теплоты образований некоторых веществ и ионов при 298,15 К

Вещество	ΔH°_f , кДж/моль	Вещество	ΔH°_f , кДж/моль
AgBr (к)	-100,7	$\text{H}_2\text{O}(\text{г})$	-241,82
$\text{Ag}_2\text{CO}_3(\text{к})$	-506,0	$\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$	-285,83
$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{к}, \alpha)$	-1675	$\text{H}_2\text{S}(\text{г})$	-21
$\text{AsCl}_3(\text{ж})$	-315	$\text{HgO}(\text{к}, \text{красный})$	-90,9
$\text{BaSO}_4(\text{к})$	-1458	$\text{Li}^+(\text{г})$	687
C (алмаз)	1,83	$\text{LiCl}(\text{к})$	-408,3
C (графит)	0	N (г)	472,7
$\text{CH}_4(\text{г})$	-74,8	NO (г)	90,2
CO (г)	-110,5	Na (г)	107,7
$\text{CO}_2(\text{г})$	-393,5	$\text{Na}^+(\text{г})$	611
$\text{C}_2\text{H}_2(\text{г})$	226,0	NaBr (к)	-361,4
$\text{CaSO}_4(\text{к})$	-1433	NaCl (к)	-411,1
CdO (к)	-259		

Вещество	ΔH_f° , кДж/моль	Вещество	ΔH_f° , кДж/моль
Cl (r)	121,3	NaF (к)	-577
Cl ⁻ (r)	-229,4	NaI (к)	-290,6
Cs ⁺ (r)	460,0	O (r)	249,2
CsF (к)	-555	O ₃ (r)	142
CuSO ₄ (р)	-843,0	OH ⁻ (r)	-134,5
F (r)	79,5	SO ₂ (r)	-296,9
F ⁻ (r)	-253,5	SrSO ₄ (к)	-1468
Fe ₂ O ₃ (к)	-822,2	TiN (к)	-339
H (r)	218,0	XeF ₄ (к)	-251
H ⁺ (r)	1536,0	ZnO (к)	-350,6
HCl (r)	-92,3	ZnSO ₄ (р)	-1065

Таблица 2.2. Стандартные теплоты фазовых переходов некоторых веществ при 298,15 К

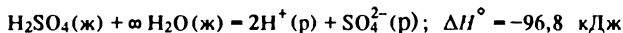
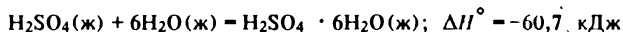
Вещество	ΔH° , кДж/моль	Вещество	ΔH° , кДж/моль
Парообразование ($\Delta H_{\text{пар}}^\circ$)		Сублимация ($\Delta H_{\text{субл}}^\circ$)	
Ag	251 (2440 К)	BiCl ₃	-116
AsF ₃	35	I ₂	-62
		Tl	-181
Br ₂	$\left\{ \begin{array}{l} 32 \\ 31 \text{ (331 К)} \end{array} \right.$	Переход из аморфного состояния в кристаллическое ($\Delta H_{\text{кр}}^\circ$)	
	$\left\{ \begin{array}{l} 44,0 \\ 40,9 \text{ (373 К)} \end{array} \right.$	B ₂ O ₃	-25
H ₂ O		H ₂ SeO ₄ · 11H ₂ O	-20
Плавление ($\Delta H_{\text{пл}}^\circ$)		Sb	-11
AlBr ₃	11 (370,6 К)	Te	-11
BF ₃	2,0 (145 К)	Полиморфное превращение ($\Delta H_{\text{пол}}^\circ$)	
SO ₃	23	Al ₂ O ₃	-6
		(куб. → монокл.)	
		C (графит → алмаз)	1,8
		Sn (серое → белое)	-2,1

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 кДж/моль и более), 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 вольфрама ($p = 101$ кПа) $\Delta H_{\text{пар}} \approx 770$ кДж/моль.

Таблица 2.3. Теплоты растворения некоторых веществ в воде при 25 °С
 $\Delta H + nH_2O(ж) = \Delta [в nH_2O(ж)]$

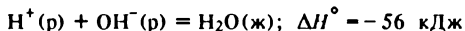
Вещество	n, моль	ΔH_p , кДж/моль	Вещество	n, моль	ΔH_p , кДж/моль
CH ₃ OH (ж)	∞	-1,5	HF (г)	∞	-60,7
CO ₂ (г)	1600	-19,7	H ₃ BO ₃ (к)	∞	-21,8
CaCl ₂ (к)	100	-74,8	NH ₃ (г)	100	-34,1
CaCl ₂ · 6H ₂ O (к)	400	19,1	NH ₄ Cl (к)	∞	14,8
FeCl ₃ (к)	1000	-132,4	NaCl (к)	200	5,1
HBr (г)	∞	-85,1	NaOH (к)	200	-42,3
HCl (г)	∞	-74,8	Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O (к)	400	78,5

3. Процессы в растворах. Стандартные теплоты растворения веществ в воде и других растворителях сравнительно невелики и обычно составляют значение порядка 40 кДж/моль. Теплота растворения менее чувствительна к природе веществ, чем теплоты химических процессов. В табл. 2.3 приведены значения теплот растворения ΔH_p некоторых веществ. Указанные значения отвечают процессу растворения 1 моль вещества в определенном количестве растворителя (n моль). Величина ΔH_p зависит от концентрации вещества в растворе. Так, для концентрированного и разбавленного растворов серной кислоты имеем соответственно:



Влияние концентрации на теплоту растворения серной кислоты иллюстрирует рис. 2.3.

Теплота нейтрализации сильной кислоты сильным основанием не зависит от их природы, так как взаимодействие кислоты и основания в этом случае сводится к процессу



Иная закономерность наблюдается для нейтрализации слабых кислот или (и) слабых оснований. В этом случае теплота нейт-

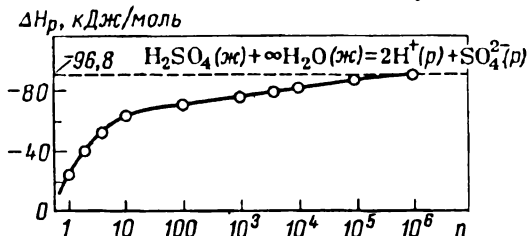


Рис. 2.3. Зависимость теплоты растворения $H_2SO_4(ж)$ в $H_2O(ж)$ при 25 °С от числа молей воды n

реализации меньше, так как ионизация кислоты (основания) требует затраты энергии.

Термохимические расчеты для реакций, протекающих в растворах, целесообразно проводить исходя не из теплот образования молекул, а из теплот образования ионов. Однако измерить теплоты образования отдельных ионов невозможно, так как ионам одного знака всегда сопутствуют ионы противоположного знака. Поэтому при определении теплот образования ионов условились ввести начало отсчета, приняв ΔH_f° одного из ионов за нуль. Нулевой считают стандартную теплоту образования иона $H^+(p)$. 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. 2.4.

Например, взаимодействие KBr и $AgNO_3$ в водном растворе можно отнести к процессу



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 в растворе полностью диссоциированы; последнее обеспечивается при достаточном разбавлении раствора (символ «р» и означает весьма большое разбавление).

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, в гомологических рядах органических соединений, в частности C_nH_{2n+2} , C_nH_{2n} , C_nH_{2n-2} , или в ряду соединений, сгруппированных по какому-либо другому признаку. Так, теплота ΔH_f° (ΔH_c°) для высших членов гомологического ряда растет линейно с увеличением молекулярной массы соединения. Для

Таблица 2.4. Стандартные теплоты образования некоторых ионов в водном растворе при 298,15 К

Ион	ΔH_f° , кДж/моль	Ион	ΔH_f° , 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		

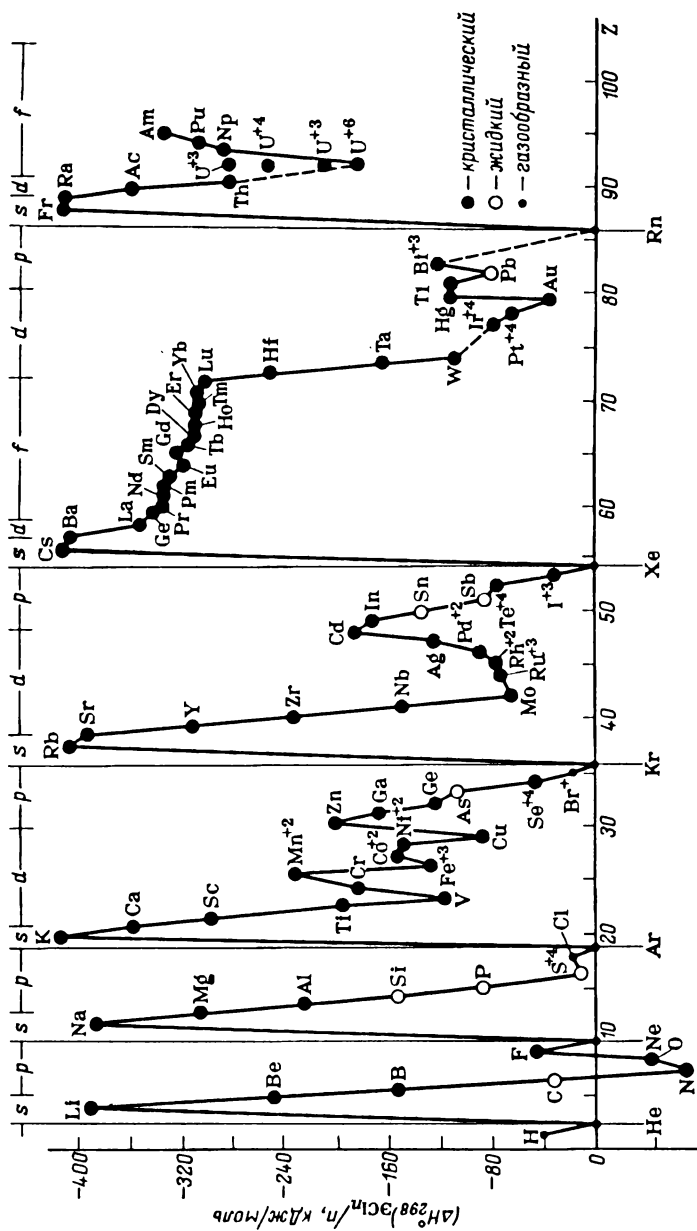


Рис. 2.4. Зависимость стандартной теплоты образования хлоридов от порядкового номера элемента Z

неорганических соединений также прослеживаются определенные закономерности изменения ΔH_f° , например, рост ΔH_f° в ряду $\text{BeF}_2 - \text{MgF}_2 - \text{CaF}_2$.

Наиболее полное представление об изменении ΔH_f° можно получить при рассмотрении однотипных соединений элементов всей периодической системы. Зависимость, представленная на рис. 2.4, как бы распадается на несколько областей: зона высоких 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 соответствуют хлоридам щелочных металлов, несколько меньшие пики у ZnCl_2 и CdCl_2 .

Данную зависимость нельзя считать строгой и исчерпывающей. Для многих соединений значения ΔH_f° неизвестны или определены лишь для газообразного и жидкого состояний. Кроме того, неизвестны значения ΔH_f° для ряда соединений, в которых элемент находится в степени окисления, отвечающей номеру группы периодической системы 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, зависимость на рис. 2.4 дает общее представление о периодичности свойств и свидетельствует об определенных закономерностях в изменении ΔH_f° хлоридов. В частности, если соединить точки, относящиеся к хлоридам элементов III группы, то можно убедиться в более закономерном изменении значений ΔH_f° в ряду $\text{BCl}_3 - \text{AlCl}_3 - \text{ScCl}_3 - \text{YCl}_3 - \text{LaCl}_3 - \text{AcCl}_3$ по сравнению с рядом $\text{BCl}_3 - \text{AlCl}_3 - \text{GaCl}_3 - \text{InCl}_3 - \text{TlCl}_3$. Этот пример показывает проявление в III группе *вторичной периодичности*. Подобного рода зависимости можно построить и для других веществ (бромиды, оксиды, сульфиды и т. д.).

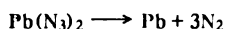
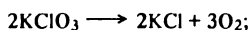
4.5. НЕОБРАТИМЫЕ И ОБРАТИМЫЕ ПРОЦЕССЫ

Среди химических реакций 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 относятся подавляющее большинство реакций, принято называть *химически обратимыми*, вторые – *химически необратимыми*.

Теоретически для необратимых процессов можно подобрать условия, при которых они протекают обратимо, т. е. в принципе все реакции можно считать обратимыми, однако химику обычно приходится проводить процессы, в которых преобладает реакция, идущая в одном направлении. Необратимыми реакциями

считают те, продукты которых удаляются из сферы реакции (выпадение осадка, выделение газа, образование при ионных реакциях практически недиссоциирующих продуктов) или же когда за счет огромного избытка исходных веществ противоположный процесс практически подавляется. Таким образом, естественное или искусственное исключение возможности протекания обратной реакции позволяет довести процесс практически до конца.

Примерами реакций, протекающих весьма полно, могут служить такие процессы, как взаимодействие растворенных хлорида бария и сульфата натрия, бромида меди с аммиаком, нейтрализация хлороводородной кислоты раствором гидроксида натрия. Это все примеры практически необратимых процессов, так как и BaSO_4 несколько растворим, и комплексный катион $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, образующийся во второй реакции, не абсолютно устойчив, и H_2O немного диссоциирует. Примерами совершенно необратимых процессов могут служить разложение бертолетовой соли и азиды свинца



В обычных условиях нельзя получить бертолетову соль непосредственно из хлорида калия и кислорода, невозможен также синтез азиды свинца из свинца и азота.

В обратимом процессе через некоторое время устанавливается химическое равновесие. *Равновесным состоянием* называется такое термодинамическое состояние системы, когда при постоянных внешних условиях параметры системы (состав, давление и др.) не изменяются во времени, причем стабильность характеристик системы не обусловлена протеканием 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.

Истинное (устойчивое) равновесие характеризуется следующими признаками: а) при отсутствии внешних воздействий состояние системы остается неизменным во времени; б) при наличии внешних воздействий, сколь бы малы они ни были, система реагирует на эти изменения, переходя в другое состояние равновесия. Если внешнее воздействие прекращается, система вновь возвращается в исходное состояние. При истинном равновесии между действием (изменение температуры, давления

* 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*.

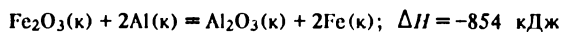
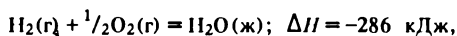
и т. п.) и его результатом существует однозначная количественная связь; в) состояние системы будет одинаковым независимо от того, с какой стороны она подходит к равновесию.

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°C . Эквимольное соотношение между реагентами сохраняется сколь угодно долго. Повышение температуры вызывает смещение равновесия реакции влево, а охлаждение приводит к сдвигу равновесия вправо:



(Смещения оказываются тем значительнее, чем больше отличается температура от 810°C .) При восстановлении первоначальной температуры система возвращается 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 эти пары веществ реакционноспособны. Но достаточно в гремучую смесь ввести платинированный асбест, а термит поджечь, как начнется энергичное взаимодействие. Происходят односторонние процессы, сопровождающиеся выделением большого количества теплоты:



В окружающем нас мире кажущиеся 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, система пар-жидкость при перегонке и др.).

4.6. ЭНТРОПИЯ

Состояние любой совокупности частиц (вещества, системы) можно охарактеризовать двояко: 1) по значениям непосредственно измеряемых свойств вещества, таких, как температура и объем, это характеристики *матросостояния* вещества; 2) по мгновенным характеристикам частиц вещества, а именно, по занимаемым

частицами уровням энергии, это характеристики *микросостояния* вещества. Поскольку тела состоят обычно из огромного числа частиц, имеющих множество доступных уровней энергии, то данному макросостоянию отвечает колоссальное число различных микросостояний.

Число микросостояний, которые соответствуют данному макросостоянию вещества, называется *термодинамической вероятностью* его состояния W . Таким образом, величина W – это число способов, которыми молекулы, составляющие систему, можно распределить по доступным для них уровням энергии при заданных объеме системы V и ее внутренней энергии U . Число доступных уровней энергии, следовательно, и W , растет с повышением температуры и увеличением объема. Таким образом, величина W есть число различных способов реализации данного состояния вещества.

С термодинамической вероятностью состояния связана функция состояния системы, называемая *энтропией* S . Эта величина определяется формулой Больцмана:

$$S = (R/N_A) \ln W, \quad (2.15)$$

где R – универсальная газовая постоянная; N_A – постоянная 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. Порядок значения энтропии S определяется величиной W , которая колоссальна. Даже для совокупности из 10 частиц W имеет порядок 10^4 . Обычно приходится иметь дело с объектами, содержащими 10^{23} частиц и более. Если согласно (2.15) провести логарифмирование W , то получаются сравнительно небольшие значения энтропии – порядка десятков или сотен Дж/(моль · К).

1. Энтропия – мера неупорядоченности. Пусть какое-либо твердое вещество, например кристалл CsF , находится при фиксированных значениях температуры и давления. Ионы Cs^+ и F^- , расположенные в узлах кристаллической решетки, совершают колебания около равновесных положений. Представим себе, что можно так быстро «сфотографировать» этот кристалл, что будут зафиксированы уровни энергии колеблющихся ионов. Тогда число неодинаковых фотоснимков будет равняться термодинамической вероятности состояния кристалла. По мере снижения температуры энергия колебаний ионов уменьшается, сокращается и число несовпадающих фотоснимков, величина W снижается и при низкой температуре, например 10 К, величина W станет совсем незначительной. Наконец, при условии $T = 0$ К можно обнаружить, что ионы «вмерзли» в узлы решетки, т. е. вариации со-

стояния кристалла исключены и $W=1$. В соответствии с уравнением (2.15) это значит, что при $T=0$ К и энтропия $S=0$. 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, энтропия при абсолютном нуле $S_{T=0} > 0$. Энтропию, отличную от нуля при $T=0$, называемую *нулевой энтропией*, 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 расположения молекул CO в кристаллической решетке:



Если бы оба варианта 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 в решетке 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. Энтропия растет не только с повышением температуры, но при переходе вещества из состояния с меньшей энергией в состояние с большей энергией, например при плавлении (и возгонке) твердого вещества, при кипении жидкости. Ростом энтропии сопровождаются и процессы расширения газа, растворения кристаллов, химическое взаимодействие, протекающее с увеличением объема, например диссоциация соединения, когда вследствие роста числа частиц их неупорядоченность возрастает. Наоборот, все процессы, связанные с увеличением упорядоченности системы, такие как охлаждение, отвердевание, конденсация, сжатие, кристаллизация из растворов, химическая реакция, протекающая с уменьшением объема, например полимеризация, сопровождаются уменьшением энтропии. Возрастание энтропии вещества при повышении температуры иллюстрирует рис. 2.5. Влияние давления на энтропию можно показать на следующем примере: при $T=500$ К и $p=101$ кПа энтропия аммиака составляет 212 Дж/(моль · К), при $T=500$ К и $p=30300$ кПа эта величина равна 146 Дж/(моль · К), т. е. с увеличением давления энтропия снижается, но незначительно.

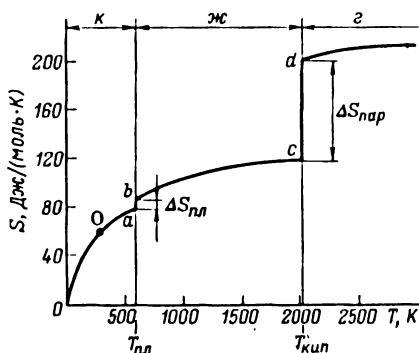


Рис. 2.5. Зависимость энтропии свинца от температуры:

$\Delta S_{\text{пл}}$ – изменение энтропии при плавлении, 8 Дж/(моль·К); $\Delta S_{\text{пар}}$ – изменение энтропии при парообразовании, 88 Дж/(моль·К); $T_{\text{пл}}$ – температура плавления, 600,5 К; $T_{\text{кип}}$ – температура кипения, 2013 К

2. Изменение энтропии в процессе. В соответствии с (2.15) при переходе вещества из исходного состояния в конечное молярное изменение энтропии выражается уравнением

$$\Delta S = S_{\text{кон}} - S_{\text{исх}} = R \ln (W_{\text{кон}}/W_{\text{исх}}). \quad (2.16)$$

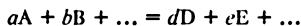
Рассмотрим в качестве примера процесс плавления кристаллов. Частицы, образующие кристаллы, расположены вполне определенным образом (в узлах кристаллической решетки), а в жидкости они располагаются менее упорядоченно (ближний порядок). Это означает, что $W_{\text{ж}} > W_{\text{к}}$. Поэтому при плавлении кристаллов происходит увеличение энтропии на величину

$$S_{\text{ж}} - S_{\text{к}} = R \ln (W_{\text{ж}}/W_{\text{к}}).$$

Таким образом, изменение энтропии при плавлении $\Delta S_{\text{пл}}$ положительно. Аналогично при испарении, т. е. переходе из жидкого состояния в газообразное, $W_{\text{г}} > W_{\text{ж}}$. Поэтому изменение энтропии при парообразовании $\Delta S_{\text{пар}}$ – также положительная величина. Так как $W_{\text{г}}$ отличается от $W_{\text{ж}}$ больше, чем $W_{\text{ж}}$ от $W_{\text{к}}$, то $\Delta S_{\text{пар}} \gg \Delta S_{\text{пл}}$ (см. рис. 2.5).

Плавление и парообразование являются процессами фазовых превращений. 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 смещение равновесия. Так, подвод небольшого количества теплоты к системе, состоящей из кипящей воды и сухого насыщенного пара, приводит к смещению равновесия при парообразовании в одну сторону, а небольшое сжатие системы – в противоположную.

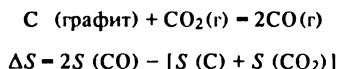
Изменение энтропии в результате протекания химических реакций так же, как и в фазовых переходах, вычисляют как разность между энтропией конечного и начального состояний системы. Так, для процесса



$$\Delta S = [dS(D) + eS(E) + \dots] - [aS(A) + bS(B) + \dots], \quad (2.17)$$

причем энтропии всех веществ берутся для условий протекания

реакции. Таким образом, расчет ΔS осуществляется с помощью приема, аналогичного вычислению ΔH по закону Гесса. При расчете ΔS следует иметь в виду, что для простых веществ $S \neq 0$ (в отличие от ΔH_f°). Например,* для процесса



В частности, при $T = 1500 \text{ К}$ и $p = 101 \text{ кПа}$

$$\Delta S_{1500} = 2 \cdot 249 - (33 + 292) = 173 \text{ Дж/К.}$$

3. Стандартные энтропии. Чтобы можно было сопоставлять энтропии веществ и определять изменения энтропии в различных процессах, в том числе в химических реакциях; их, как и тепловые эффекты, принято относить к определенным условиям. Чаще всего значения S рассматривают при $p = 101 \text{ кПа}$ (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 называется *стандартной энтропией* и обозначается S° . Наряду со значениями S_{298}° пользуются и величинами S_T° , однако высокотемпературные значения энтропии известны для сравнительно небольшого числа веществ.

Для реакции образования CO из графита и CO_2 в соответствии с уравнением (2.17) находим

$$\Delta S_{298}^\circ = 2 \cdot 198 - (6 + 214) = 176 \text{ Дж/К.}$$

Полученное значение мало отличается от $\Delta S_{1500} = 173 \text{ Дж/К}$. Обобщая этот пример на другие химические реакции, можно сделать важный вывод: хотя S (S°) каждого вещества возрастает с повышением температуры (и в данном интервале температур тем значительно, чем больше теплоемкость вещества), но ΔS (ΔS°) с изменением температуры меняется мало (в рассмотренном примере изменение температуры на 1200°C приводит к изменению ΔS лишь на 3 Дж/К).

4. Некоторые закономерности в изменении энтропии веществ. Введение стандартных энтропий и унификация их значений по температуре, т. е. использование величин S_{298}° , позволяет установить многие закономерности в изменении энтропии. Вот некоторые из них.

Усложнение молекулы приводит к возрастанию энтропии. Так, для элементарных веществ кислорода O , O_2 и O_3 величина S_{298}° равна соответственно 161, 205 и 239 Дж/(моль $\cdot$ К). Это

* В примерах значения S и ΔS приводятся обычно округленными до 1 Дж/(моль $\cdot$ К).

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 $W(O_3) > W(O_2) > W(O)$, поэтому и $S(O_3) > S(O_2) > S(O)$.

Аналогичная закономерность изменения S_{298}° обнаруживается в ряду SO_3 , SO_2 и SO (монооксид серы), а именно, 257, 248 и 222 Дж/(моль·К).

Возрастание энтропии с усложнением молекул характерно также для жидких и кристаллических веществ. Так, S_{298}° хлоридов ванадия $WCl_2(к)$, $WCl_4(к)$, $WCl_6(к)$ составляет соответственно 130, 207, 254 Дж/(моль·К).

Чем больше твердость вещества, тем меньше его энтропия. Например, S_{298}° у свинца, вольфрама и алмаза равна 65, 33 и 2 Дж/(моль·К). Показательный пример – тетрабромид углерода CBr_4 и особо твердый карбид бора B_4C , величина S_{298}° у первого 230 Дж/(моль·К), второго 27 Дж/(моль·К).

Энтропия веществ в аморфном и стеклообразном состояниях больше, чем в кристаллическом. Так, S_{298}° для кристаллической и стеклообразной соли $Na_2B_4O_7$ равна 190 и 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 $Ni(OH)_2$ с размером частиц 10^{-4} , 10^{-5} и 10^{-6} см S_{298}° равна соответственно 79,9, 80,3 и 81,6 Дж/(моль·К).

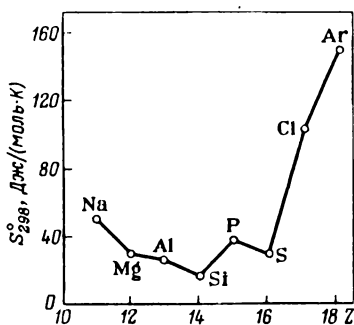
У соединений со сходной природой и структурой также проявляется определенная закономерность изменения их энтропий. Например, в подгруппе галогенов наблюдается возрастание энтропии:

	$F_2(г)$	$Cl_2(г)$	$Br_2(г)$	$I_2(г)$
S_{298}° , Дж/(моль·К)	203	223	245	261

В пределах подгруппы элементов в периодической системе 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 $Na-Ag$ атомная масса увеличивается, однако S_{298}° претерпевает сложное изменение. Переход от мягкого натрия к твердому кремнию сопровождается уменьшением энтропии, затем она несколько 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 веществ.

Рис. 2.6. Изменение стандартной энтропии элементарных веществ в третьем периоде

Другой пример неоднозначной зависимости энтропии простых веществ от атомной массы: S_{298}° рубидия почти вдвое больше, чем серебра [76 и 43 Дж/(моль · К) соответственно], хотя атомная масса рубидия на 20% меньше, чем серебра.



Энтропия простых веществ и соединений элементов является периодическим свойством. Зависимость энтропии от порядкового номера элементов для однотипных соединений, например хлоридов, выражается графиком, аналогичным представленному на рис. 2.4.

5. Энтропийный и энтальпийный факторы процесса. Если изменение энтальпии системы $\Delta H < 0$ отражает в основном взаимодействие атомов в молекуле, стремление к объединению частиц в более крупные агрегаты, то изменение энтропии $\Delta S > 0$ отражает противоположную тенденцию – стремление к беспорядочному расположению частиц, к их дезагрегации. Переход системы в состояние с минимальной энергией осуществляется тогда, когда $\Delta S = 0$, если же $\Delta H = 0$, то система самопроизвольно переходит в наиболее неупорядоченное состояние.

С одной стороны, вследствие стремления системы к состоянию с минимальной энергией частицы проявляют тенденцию к сближению, взаимодействуя друг с другом, они дают прочные агрегаты, заняв при этом минимальный объем. С другой стороны, тепловое движение вызывает разброс частиц, распространяя их на возможно больший объем (в частности, процесс растворения приводит к выравниванию концентраций). Каждая из этих противоположных тенденций, количественно выражаемых величинами ΔH и ΔS , зависит от природы вещества и условий протекания процесса (температура, давление, соотношение между реагентами и т. д.).

Для количественного сопоставления указанных тенденций нужно выразить характеризующие их величины в одинаковых единицах измерения [напомним, что ΔH измеряется в кДж/моль, а ΔS – в кДж/(моль · К)]. 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 системы к беспорядку. Произведение $T\Delta S$ (кДж/моль) является *энтропийным фактором* процесса, ΔH – *энтальпийным фактором*.

В состоянии равновесия, когда обе тенденции проявляются в

равной мере, т. е. энтальпийный ΔH и энтропийный $T\Delta S$ факторы компенсируют друг друга, справедливо равенство

$$\Delta H = T\Delta S. \quad (2.18)$$

Уравнение (2.18) универсально. Оно относится и к равновесию между кипящей жидкостью и ее насыщенным паром, и к равновесию между плавящимися кристаллами и отвердевающей жидкостью, и к другим фазовым превращениям индивидуальных веществ. Это равенство справедливо и для фазовых превращений с участием растворов, в частности, оно характеризует равновесие между насыщенным раствором и кристаллами растворенного вещества. Применительно к химическому процессу 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.

С помощью равенства (2.18) возможен расчет изменения энтропии в равновесном процессе из непосредственно измеряемых величин (температуры и теплового эффекта):

$$\Delta S = \Delta H/T. \quad (2.18a)$$

Так, отрезок ab на рис. 2.5 равен отношению теплоты плавления к температуре плавления свинца (энтропия плавления), а отрезок cd — отношению его теплоты парообразования к температуре кипения (энтропия испарения).

Тепловой эффект фазового перехода ΔH можно определить экспериментально с помощью калориметра и по формуле (2.18a) найти изменение энтропии ΔS в процессе фазового перехода. Энтропию твердых веществ, не претерпевающих фазовых переходов, определяют экспериментально из температурной зависимости теплоемкости при постоянном давлении C_p :

$$S_T = \int_0^T (C_p/T) dT. \quad (2.18б)$$

Интегрируя C_p/T в интервале от T_1 до T_2 , находим изменение энтропии в этом интервале для различных веществ, в том числе газообразных, не претерпевающих превращений.

4.7. ЭНЕРГИЯ ГИББСА

1. Критерий протекания процесса. Для установления возможности протекания реакции необходимо обладать «химической интуицией», необходим количественный критерий принципиальной осуществимости процесса. С помощью такого критерия можно

решить ряд важных вопросов: а) насколько далеко идет процесс; б) нельзя ли добиться увеличения степени превращения (и как это сделать); в) если данное вещество не реакционно-способно, то можно ли создать условия, при которых оно может взаимодействовать с другими веществами; г) как влияют на течение процесса температура, давление, разбавление инертным газом, варьирование концентрации реагентов; д) можно ли заставить изучаемую реакцию протекать в обратном направлении и т. д. В механике большое значение имеет принцип стремления потенциальной энергии к минимуму. Так, тенденция тела к перемещению сверху вниз определяется разностью уровней в его начальном и конечном положениях независимо от траектории падения и 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 определенным потенциалом. Подобно механическому (гравитационному) потенциалу он уменьшается в самопроизвольно протекающих процессах. При исчерпании движущей силы химического взаимодействия этот потенциал достигает минимума. Потенциал, являющийся движущей силой химических процессов, протекающих при $p, T = \text{const}$, принято называть *изобарно-изотермическим потенциалом*, или кратко, *изобарным потенциалом*. Его обозначают буквой G в честь американского ученого Гиббса, который ввел в термодинамику это понятие. В его же честь эту величину принято называть также *энергией Гиббса* (далее в тексте используется этот термин).

Убыль энергии Гиббса ΔG не зависит от пути процесса, от его «химической траектории», и равна максимальной работе $A_{\text{макс}}$, которую можно получить с помощью реакции при переходе от данного состояния к равновесному (за вычетом работы против внешнего давления):

$$\Delta G = A_{\text{макс}}. \quad (2.19)$$

Условием принципиальной осуществимости процесса, т. е. возможности самопроизвольного (без затраты работы) протекания реакции в прямом направлении является неравенство

$$\Delta G_{p,T} < 0. \quad (2.20)$$

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 энергии Гиббса ΔG реакционной системы.

Если рассматриваемая реакция осуществима в прямом направлении, то при данных p, T (и концентрациях веществ для реак-

ций в растворах) в обратном направлении она протекать не может, так как в этом случае

$$\Delta G_{p,T} > 0. \quad (2.21)$$

Неравенство (2.21) является критерием 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.

$$\Delta G_{p,T} = 0 (dG_{p,T} = 0). \quad (2.22)$$

Итак, критерием протекания процесса – мерой химического сродства является убыль энергии Гиббса, т. е. $-\Delta G$. 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.

Рис. 2.7а иллюстрирует изменение энергии Гиббса в обратимых реакциях. Представленная зависимость отвечает такому режиму процесса (температура и давление), при котором реакция в принципе осуществима. Из рис. 2.7а видно, что взаимодействие исходных веществ (их потенциал отвечает точке А) и взаимодействие продуктов реакции (точка В), а также реакция в смеси любого состава (например, смеси D или E), отличающейся по составу от равновесной (точка С), сопровождаются

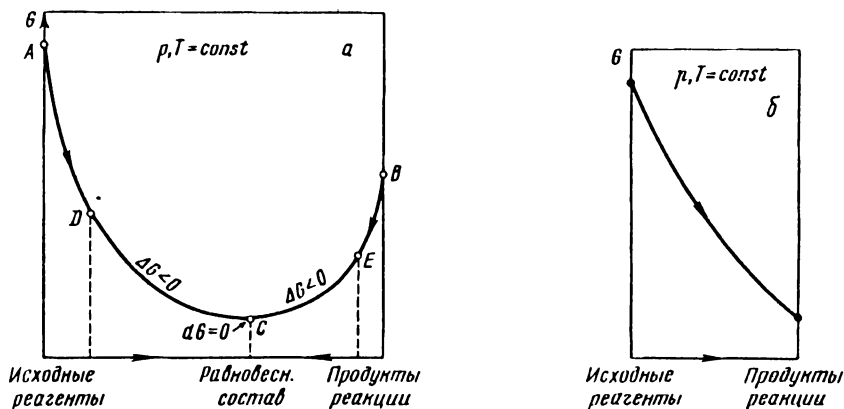


Рис. 2.7. Зависимость энергии Гиббса от состава химической системы в обратимой реакции (а) и в одностороннем процессе (б)

убылью энергии Гиббса. Положение равновесия не зависит от того, с какой стороны начинается протекать процесс.

Подобно энтальпии энергию Гиббса определить невозможно, однако можно точно измерить изменение ΔG в результате протекания процесса. 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



при данных p , T по аналогии с (2.12) и (2.17) имеем

$$\begin{aligned} \Delta G &= [d\Delta G_f(D) + e\Delta G_f(E) + \dots] - \\ &- [a\Delta G_f(A) + b\Delta G_f(B) + \dots], \end{aligned} \quad (2.23)$$

причем, как и для ΔH_f значения ΔG_f простых веществ равны нулю. Применив (2.23) к процессу перехода вещества из аморфного состояния в кристаллическое, получим $\Delta G < 0$ (в частности, для $\text{SiO}_2 \approx -25$ кДж/моль). Такой результат отвечает большей реакционной способности вещества в аморфном состоянии по сравнению с кристаллическим.

Для односторонних (химически необратимых) процессов зависимость энергии Гиббса от состава характеризуется графиком, представленным на рис. 2.7б. Такая зависимость справедлива, например, для процессов 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 энергии Гиббса продуктов реакции и исходных веществ, т. е. подобно ΔH (и ΔS) не зависит от пути процесса. Это означает, что никакой информации о неэтермодинамических характеристиках самого процесса и, в частности, о его скорости, которая весьма чувствительна именно к пути реакции, извлечь из ΔG невозможно. Эти вопросы надо решать другими методами.

Следует подчеркнуть, что принципиальная возможность процесса далеко не всегда соответствует его практической реализуемости, нередко реакцию, для которой $\Delta G < 0$, провести не удастся. Известны также примеры, когда данное вещество, будучи теоретически нестабильным ($\Delta G_f > 0$), тем не менее практически не распадается [NO_2 , $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$, NO 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

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (2.24)$$

которому отвечает уравнение, являющееся определением функции G

$$G = H - TS. \quad (2.25)$$

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

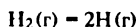
$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

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 слагаемое $T\Delta S$ — это теплота, расходуемая на изменение энергии частиц, участвующих в данном процессе («связанная» энергия). «Связанная» энергия показывает, какое количество энергии будет бесполезно рассеяно в самом совершенном двигателе. 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. Возможности протекания процессов благоприятствует сочетание условий $\Delta H < 0$ и $\Delta S > 0$. При этом следует иметь в виду, что энтальпийный фактор ΔH обычно мало зависит от температуры, а энтропийный фактор $T\Delta S$ растет с повышением температуры. Так, при низкой температуре водород не диссоциирует, т. е. равновесие реакции



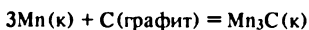
практически нацело смещено в одну сторону, однако согласно уравнению

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \approx 436 - 0,0987T$$

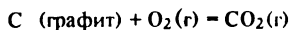
при $T > 4400$ К повышение или понижение температуры заметно смещает равновесие в соответствующем направлении. Данный пример показывает важность учета энтропийного фактора.

Рассмотрим некоторые закономерности, характерные для энтропии ΔS процессов.

Порядок величины ΔS многих процессов можно ориентировочно оценить по изменению объема системы ΔV в результате процесса. Величину ΔV легко определить по изменению числа молей газообразных реагентов $\Delta n_{\text{г}}$, так как в первом приближении объемом не газообразных реагентов (по сравнению с объемом газообразных реагентов) можно пренебречь. Поэтому для реакций в конденсированных системах, например для процесса



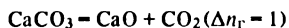
можно считать $\Delta S \approx 0$ [действительно, для этой реакции ΔS_{1500}° очень мало, оно равно -4 Дж/(моль·К)]. Тот же результат получится и в случаях, когда $\Delta n_r = 0$, например, для реакции



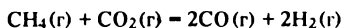
$$\Delta S_{1000}^\circ = 1 \text{ Дж/(моль·К)}.$$

Иная закономерность характерна для процесса растворения. Хотя суммарный объем растворяемого вещества (твердого или жидкого) и растворителя почти не отличается от объема раствора, т. е. $\Delta V \approx 0$, однако для процесса растворения $\Delta S \neq 0$. Действительно, растворение твердого вещества означает распределение его молекул (ионов) 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 реакции содержат газы, то $\Delta V > 0$ и $\Delta S > 0$. Примером служат реакции термического разложения различных твердых веществ (карбонатов, сульфатов и др.). Действительно, для реакции

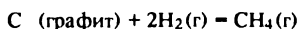


$\Delta S_{298}^\circ = 161$ Дж/(моль·К). В процессах, при которых $\Delta V \gg 0$, очевидно и $\Delta S \gg 0$. Это утверждение относится, например, к реакции



для которой $\Delta S_{1300}^\circ = 285$ Дж/(моль·К).

Наоборот, если $\Delta V < 0$, то, как правило, и $\Delta S < 0$. В качестве примера укажем процесс



для которого изменение числа моль газов $\Delta n_r = -1$ и $\Delta S_{800}^\circ = -106$ Дж/(моль·К).

Однако было бы неправильным полагать, что для любой реакции изменение энтропии определяется только изменением объема химической системы. Это справедливо лишь тогда, когда реагенты близки по структуре, и поэтому не может сказаться чувствительность энтропии к особенностям строения вещества. Например, при превращении бутана в изобутан (процесс изомеризации) $\Delta V = 0$ ($\Delta n_r = 0$), однако $\Delta S \neq 0$. Возрастание «упорядоченности» строения (изобутан — более симметричная молекула, чем *n*-бутан) приводит к тому, что для данного процесса $\Delta S < 0$.

3. Влияние температуры на направление процесса. Влияние температуры на направление процесса можно выяснить, анализируя соотношение (2.24). Как уже отмечалось выше, в первом приближении можно пренебречь влиянием температуры на ΔH и ΔS – энтальпийный и энтропийный факторы процесса. Это означает, что степень изменения величин ΔH и ΔS мала по сравнению с изменением температуры, т. е. соотношение (2.24) можно считать уравнением прямой, наклон которой определяется знаком величины ΔS . Знак наклона этой прямой показывает уменьшение или увеличение ΔG при изменении температуры.

Важно и то, что при неизменности агрегатного состояния реагентов уравнение (2.24) может оказаться справедливым для сравнительно широкого интервала температур. Это объясняется тем, что, во-первых, даже если нельзя пренебречь изменением ΔH и ΔS в результате изменения температуры, эффекты влияния обоих факторов – энтальпийного и энтропийного – могут компенсировать друг друга [знаки $d(\Delta H)/dT$ и $d(\Delta S)/dT$ часто противоположны]; во-вторых, первая из этих величин меньше второй в $\approx T$ раз и это приводит к тому, что изменение ΔH и ΔS с изменением температуры 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. 2.8. Из него следует, в частности, что ΔS_3 и ΔS_5 положительны, причем $\Delta S_5 > \Delta S_3$, величины ΔS_2 и ΔS_6 отрицательны, причем $|\Delta S_6| > |\Delta S_2|$, а $\Delta S_1 \approx 0$ и $\Delta S_4 = 0$. 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 доступных 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 из-



менению угла наклона прямой (2.24) в этой температурной точке (увеличению или уменьшению в зависимости от того, произойдет ли фазовое превращение с одним из продуктов реакции или с одним из исходных веществ), т. е. прямолинейная зависимость ΔG от T претерпевает излом.

Используя уравнение (2.24), можно решить еще один важный вопрос. В прошлом веке считали, что мерой химического сродства является тепловой эффект реакции (*принцип Берто*). Этот критерий (ΔH) 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 во взаимодействие, тем прочнее образующиеся продукты и полнее протекает процесс. Действительно, большинство реакций, самопроизвольно протекающих при комнатной температуре, экзотермичны. Однако при высоких температурах возможны многие самопроизвольные процессы, сопровождающиеся, вопреки принципу Берто, не выделением, а поглощением теплоты. Так, реакция (5) при $T = 1300$ К протекает слева направо (см. рис. 2.8), 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: 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» в системе и определяет направление реакции.

Значение второго члена правой части уравнения (2.24) при прочих равных условиях тем меньше, чем ниже температура, поэтому очевидно, что при достаточно низких температурах фактором $T\Delta S$ можно пренебречь, т. е. можно судить о направлении процесса непосредственно по его тепловому эффекту. Это и означает, что принцип Берто применим только к процессам, идущим при низких температурах. Для процессов, протекающих при высоких температурах, фактор $T\Delta S$ может стать настолько значительным, что ΔG и ΔH станут отличаться не только по абсолютной величине, но и по знаку. В этих случаях возникает противоречие принципу Берто: а) для экзотермического процесса ($\Delta H < 0$), когда $T \gg 0$ и $\Delta S < 0$ и поэтому $T\Delta S < 0$ 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. Величина ΔS , а поэтому и ΔG , сильно зависит от концентрации реагирующих веществ. Ввиду этого для оценки влияния температуры на данный процесс и для возможности сравнения термодинамических характеристик различных реакций необходимо исходить из сопоставимых (стандартных) состояний химических систем. В качестве последних обычно принимают состояния реагирующей (не-

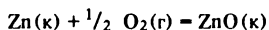
равновесной) системы, при которых концентрации каждого вещества равны 1 моль/кг H_2O (или парциальные давления равны 101 кПа), и вещества находятся в модификациях, устойчивых в данных условиях. Изменение энергии Гиббса для процессов, в которых каждое вещество находится в стандартном состоянии, принято обозначать ΔG° . Эта величина называется *стандартным изменением энергии Гиббса*, или кратко *стандартной энергией Гиббса реакции*.

Введение стандартного состояния весьма удобно, так как если в этом состоянии фиксирована и температура, то величина ΔG° отражает только специфику реагентов. Поэтому подобно тепловым эффектам и энтропиям принято приводить в таблицах стандартные энергии Гиббса образования веществ ΔG_f° (чаще всего, при 298 К $\Delta G_{f,298}^\circ$). Зная значения ΔG_f° и S° для веществ, участвующих в реакции, с помощью уравнений (2.17), (2.23) и (2.24) можно вычислить ΔH° реакции.

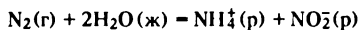
Физический смысл величины ΔG° покажем на примере реакции (5), см. рис. 2.8, для нее $\Delta G_{1300}^\circ = -109$ кДж. Это означает, что образовании 2 моль H_2 в очень большом количестве реакционной смеси CH_4 , CO_2 , CO и H_2 , в которой поддерживаются постоянными парциальные давления $p_{\text{CH}_4} = p_{\text{CO}_2} = p_{\text{CO}} = p_{\text{H}_2} = 101$ кПа (т. е. $p_{\text{общ}} = 404$ кПа) сопровождается при $T = 1300$ К убылью потенциала G в 109 кДж.

Использование величины ΔG_f° 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 процесса, так как в эти соотношения входит величина ΔG , а не ΔG° . Конечно, неравенства $\Delta G^\circ < 0$ и $\Delta G^\circ > 0$ 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° для определения возможности протекания реакций. Величина $\Delta G_{298}^\circ = -321$ кДж для реакции



свидетельствует о том, что цинк может окисляться не только при $p_{\text{O}_2} = 101$ кПа, но и при гораздо меньшем давлении кислорода, так как $\Delta G^\circ < 0$. Для реакции



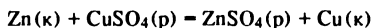
$\Delta G_{298}^\circ = 358$ кДж, поэтому данный способ фиксации азота неосуществим: сколь велико бы ни было давление азота, ионы NH_4^+ и NO_2^- в воде не образуются.

Энергия Гиббса образования оксида золота Au_2O_3 $\Delta G_f^\circ = 79$ кДж/моль, поэтому Au_2O_3 нельзя получить взаимодействием золота и кислорода; это соединение имеет тенденцию к самопроизвольному разложению на Au и O_2 и

может существовать при комнатной температуре только потому, что разложение идет очень медленно.

На основании того, что для процесса образования аммиака из азота и водорода $\Delta G_{673}^{\circ} = 24$ 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 энергии Гиббса процесса. Подобно энтальпии ΔH и энтропии 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 (эдс). Рассмотрим этот метод определения ΔG на примере реакции вытеснения цинком меди из раствора сульфата меди:



Протекание этого процесса в термостате (рис. 2.9а), т. е. при постоянных давлении и температуре ($p = 101$ кПа, $t = 25$ °С), согласно закону Гесса сопровождается следующим тепловым эффектом:

$$\Delta H = \Delta H_f(\text{ZnSO}_4)(\text{р}) - \Delta H_f(\text{CuSO}_4)(\text{р}) = (-1065) - (-844) = -221 \text{ кДж.}$$

Эту же реакцию можно провести в гальваническом элементе (рис. 2.9 б). Для этого пластинку цинка – один электрод – погружают в раствор сульфата цинка (первый полуэлемент), а пластинку меди – другой электрод – в раствор сульфата меди (второй полуэлемент). Если соединить вместе оба полуэлемента Н-образной трубкой, заполненной токопроводящим раствором, то получится гальванический элемент. Это элемент Даниэля – Якоби. В первом полуэлементе на отрицательно заряженном цин-

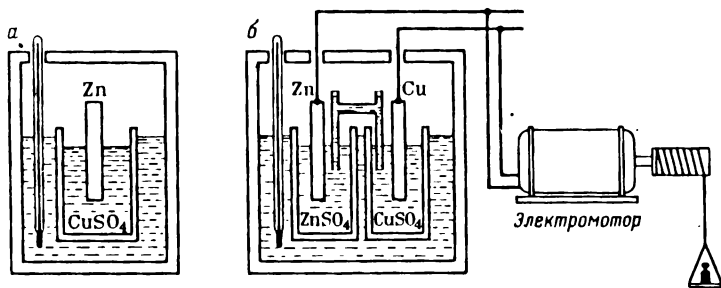
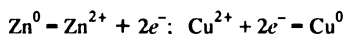


Рис. 2.9. Варианты проведения реакции $\text{Zn (к)} + \text{CuSO}_4(\text{р}) \longrightarrow \text{Cu (к)} + \text{ZnSO}_4(\text{р})$ при 25 °С и 101 кПа:

а – в термостате; б – в гальваническом элементе

ковом электроде происходит растворение цинка с превращением его атомов в ионы, т. е. процесс окисления, а на втором полуэлементе на положительно заряженном медном электроде происходит разряд ионов (восстановление), сопровождающийся осаждением меди:



Суммарная токообразующая реакция запишется так:

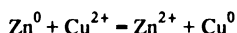
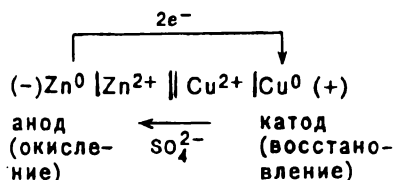


Схема этого гальванического элемента может быть изображена следующим образом:



(избыточные сульфат-ионы перемещаются в направлении, противоположном направлению движения электронов во внешней цепи).

Если замкнуть внешнюю цепь на сопротивление, то будет происходить лишь выделение «бесполезной» теплоты, затрачиваемой на нагревание сопротивления, при этом полезная работа A не производится [см. (2.19)]. Соединив же гальванический элемент с электромотором, ротор которого вращается с такой скоростью, что развиваемая им обратная электродвижущая сила (эдс) практически уравнивает эдс элемента, получим иной результат: тепловая потеря станет минимальной, а работа, наоборот, достигнет предельного значения $A_{\text{макс}}$. К тому же результату можно прийти, скомпенсировав эдс данного элемента противоэлектродвижущей силой другого элемента. Так на практике измеряют эдс элементов компенсационным методом (пример с электромотором приведен лишь для наглядности).

При замыкании цепи на сопротивление (отсутствие противоэлектродвижущей силы) «химические силы» остаются неуравновешенными и работа тока равна нулю. Наоборот, если эдс гальванического элемента полностью скомпенсирована, то будет совершаться максимальная работа. В этом случае будет справедливо равенство (2.19), которое относительно работы тока примет вид:

$$-\Delta G = nF\Delta E, \quad (2.26)$$

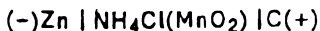
где n — число моль эквивалентов вещества, участвующих в реакции; F — постоянная Фарадея, равная 96485 Кл/моль (величина nF равна количеству прошедшего электричества); ΔE — эдс элемента.

Таким образом, изменение энергии Гиббса при окислительно-восстановительных процессах служит источником эдс гальванических элементов. Измерив ΔE , по уравнению (2.26) можно вычислить ΔG реакции, происходящей в гальваническом элементе.

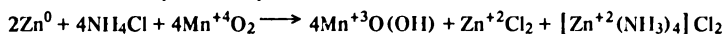
6. Химические источники тока. Гальванические элементы широко применяют как химические источники тока (ХИТ) – устройства, превращающие энергию окислительно-восстановительной реакции (ΔG реакции) в электрическую энергию. ХИТ обычно используют тогда, когда требуются сравнительно небольшие энергозатраты и подключение к общей электросети по каким-то причинам невозможно или неудобно.

Выше был описан медно-цинковый гальванический элемент Даниэля – Якоби, широко использовавшийся в прошлом веке.

В настоящее время очень широко применяют марганцево-цинковый элемент (изобретен французским инженером Лекланше в 1865 г.). Схема цепи этого элемента (анод – цинк, катод – углерод):



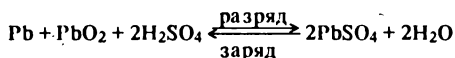
В данном элементе протекает реакция



Производство элементов Лекланше требует дефицитного оксида марганца, природные ресурсы которого ограничены. Кроме того, природный MnO_2 часто содержит вредную примесь As, вызывающую саморазряд элемента (вследствие перехода $As^{+3} \rightleftharpoons As^{+5}$). Необходимость получения синтетического MnO_2 , не содержащего примеси As, сдерживает развитие производства элементов Лекланше.

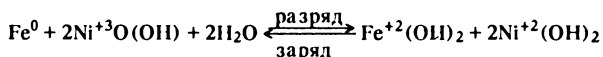
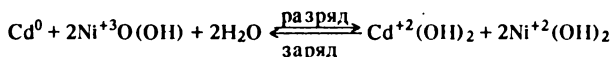
Элемент Лекланше – пример ХИТ одnorазового действия. Удобны и эффективны ХИТ многоразового действия – аккумуляторы. При разряде аккумулятора восстановитель и окислитель реагируют и ΔG реакции превращается в электрическую энергию. При заряде пропускают ток от внешнего источника и в результате электрохимической реакции на катоде вновь образуется восстановитель, а на аноде – окислитель.

Широко применяют свинцовые (кислотные) аккумуляторы (изобретены во Франции Планте в 1860 г., с использованием идеи русского ученого Якоби). Это наиболее распространенные ХИТ многоразового действия; в них происходят реакции



(Pb – анод, PbO_2 – катод).

Очень часто используют также щелочные никель-кадмиевые и никель-железные аккумуляторы, изобретенные в 1900–1901 гг. Эдисоном (США) и Юнгером (Швеция); в этих аккумуляторах протекают реакции:



С помощью гальванического элемента можно превратить «свободную» энергию реакции ΔG в электрическую теоретически полностью. Практически это удастся осуществить в химических источниках тока на 80–90%, тогда как к.п.д. тепловых электростанций достигает $\approx 40\%$.

К перспективным ХИТ относятся топливные элементы, работа которых основана на реакции окисления топлива. 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.

7. Стандартные электродные потенциалы. Применительно к химической реакции, протекающей в гальваническом элементе в стандартных условиях, уравнение (2.26) имеет вид

$$-\Delta G^\circ = nF\Delta E^\circ, \quad (2.27)$$

где ΔE° – 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 [см. уравнение (2.23)], так и величину ΔE° можно рассчитать по разности стандартных электродных (окислительно-восстановительных) потенциалов φ_i . Так, эдс элемента Даниэля – Якоби составляет:

$$\Delta E^\circ = \varphi_{\text{Cu}}^\circ - \varphi_{\text{Zn}}^\circ.$$

При вычислении электродвижущей силы 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). Положительное значение ΔE° ($\Delta G^\circ < 0$) означает, что данная реакция протекает в прямом направлении.

Абсолютное значение стандартного потенциала φ_i° непосредственно измерить невозможно, так как в любом гальваническом элементе протекают две электродные реакции, и измеряемое напряжение элемента равно разности электродных потенциалов. Поэтому приходится пользоваться относительными электродными потенциалами. Условно принимают равной нулю величину φ° водородного электрода (платиновый электрод в растворе кислоты, насыщенном 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 использования электродных потенциалов, так как приходится иметь дело не с абсолютными величинами, а с разностью двух величин.

Значения стандартных электродных потенциалов φ_{298}° по отношению к водородному электроду для некоторых электрохимических полуреакций восстановления указаны в табл. 2.5; приведенные данные расположены по убывающему значению отрицательного потенциала, чему отвечает снижение восстановительной и рост окислительной активности.

* Точнее, равной единице должна быть не концентрация, 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		φ_{298}° , В
Окисленное состояние	Восстановленное состояние	
	$\text{Li} + e^- = \text{Li}$	-3,05
	$\text{Rb}^+ + e^- = \text{Rb}$	-2,93
	$\text{K}^+ + e^- = \text{K}$	-2,92
	$\text{Ba}^{2+} + 2e^- = \text{Ba}$	-2,90
	$\text{Ca}^{2+} + 2e^- = \text{Ca}$	-2,86
	$\text{Na}^+ + e^- = \text{Na}$	-2,71
	$\text{Ac}^{3+} + 3e^- = \text{Ac}$	-2,60
	$\text{La}^{3+} + 3e^- = \text{La}$	-2,52
	$\text{Ce}^{3+} + 3e^- = \text{Ce}$	-2,48
	$\text{Mg}^{2+} + 2e^- = \text{Mg}$	-2,37
	$\text{Yb}^{3+} + 3e^- = \text{Yb}$	-2,27
	$\text{Sc}^{3+} + 3e^- = \text{Sc}$	-2,08
	$\text{Th}^{4+} + 4e^- = \text{Th}$	-1,88
	$\text{Be}^{2+} + 2e^- = \text{Be}$	-1,85
	$\text{Al}^{3+} + 3e^- = \text{Al}$	-1,70
	$\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{Zn} + 4\text{OH}^-$	-1,22
	$\text{Te} + 2e^- = \text{Te}^{2-}$	-1,14
	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,93
	$2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,83
	$\text{Zn}^{2+} + 2e^- = \text{Zn}$	-0,76
	$\text{As} + 3\text{H}^+ + 3e^- = \text{AsI}_3$	-0,24
	$2\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e^- = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{OH}^-$	-0,58
	$\text{S}_2\text{O}_6^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{H}_2\text{SO}_3$	-0,57
	$\text{S} + 2e^- = \text{S}^{2-}$	-0,44
	$\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}$	-0,44
	$\text{Cr}^{3+} + e^- = \text{Cr}^{2+}$	-0,41
	$\text{Tl}^+ + e^- = \text{Tl}$	-0,34
	$\text{Co}^{2+} + 2e^- = \text{Co}$	-0,28
	$\text{Ni}^{2+} + 2e^- = \text{Ni}$	-0,23
	$\text{Sn}^{2+} + 2e^- = \text{Sn}$	-0,14
	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{Cr}(\text{OH})_3(\text{p}) + 5\text{OH}^-$	-0,13
	$\text{Pb}^{2+} + 2e^- = \text{Pb}$	-0,13
	$\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{Mn}(\text{OH})_2(\text{p}) + 2\text{OH}^-$	-0,05
	$\text{HgI}_4^{2-} + 2e^- = \text{Hg} + 4\text{I}^-$	-0,04
	$\text{H}^+ + e^- = \frac{1}{2}\text{H}_2$	0,00
	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	0,01
	$\text{AgBr} + e^- = \text{Ag} + \text{Br}^-$	0,07
	$\text{S} (\text{помб.}) + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{S}(\text{p})$	0,14
	$\text{Cu}^{2+} + e^- = \text{Cu}^+$	0,16
	$\text{Sn}^{4+} + 2e^- = \text{Sn}^{2+}$	0,15
	$\text{AgCl} + e^- = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0,22
	$\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{PbO} + 2\text{OH}^-$	0,25
	$\text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{ClO}_2^- + 2\text{OH}^-$	0,33
	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$	0,34
	$\text{ClO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{ClO}_3^- + 2\text{OH}^-$	0,36
	$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6e^- = \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,35
	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- = 4\text{OH}^-$	0,40
	$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,45
	$\text{Cu}^+ + e^- = \text{Cu}$	0,52
	$\text{I}_2(\kappa) + 2e^- = 2\text{I}^-$	0,54
	$\text{MnO}_4^- + e^- = \text{MnO}_4^{2-}$	0,56
	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0,59

Электродная реакция		φ_{298}° , В
Окисленное состояние	Восстановленное состояние	
	$\text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e^- = \text{Br}^- + 6\text{OH}^-$	0,61
	$\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{ClO}^- + 2\text{OH}^-$	0,68
	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{O}_2$	0,69
	$\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$	0,77
	$\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$	0,80
	$2\text{Hg}^{2+} + 2e^- = \text{Hg}^{2+} ^{2+}$	0,91
	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e^- = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,96
	$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + e^- = \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	1,00
	$\text{Br}_2(\text{ж}) + 2e^- = 2\text{Br}^-$	1,07
	$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5e^- = \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,19
	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{H}_2\text{O}$	1,23
	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,24
	$\text{O}_3(\text{г}) + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	1,24
	$\text{Tl}^{3+} + 2e^- = \text{Tl}^+$	1,28
	$2\text{HNO}_2(\text{г}) + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{N}_2\text{O}(\text{г}) + 3\text{H}_2\text{O}$	1,29
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,33
	$\text{Cl}_2 + 2e^- = 2\text{Cl}^-$	1,36
	$\text{Co}^{3+} + e^- = \text{Co}^{2+}$	1,38
	$\text{Au}^{3+} + 3e^- = \text{Au}$	1,42
	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,46
	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,53
	$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5e^- = \text{Br}_2(\text{ж}) + 3\text{H}_2\text{O}$	1,52
	$\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = 2\text{OH}^-$	1,60
	$\text{HClO} + \text{H}^+ + e^- = \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$	1,63
	$\text{MnO}_3 + 4\text{H}^+ + 3e^- = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,73
	$-\text{Au}^+ + e^- = \text{Au}$	1,69
	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{H}_2\text{O}$	1,76
	$\text{XeO}_3 + 6\text{H}^+ + 6e^- = \text{Xe} + 3\text{H}_2\text{O}$	2,12
	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,08
	$\text{H}_4\text{XeO}_6 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{XeO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	2,36
	$\text{F}_2 + 2e^- = 2\text{F}^-$	2,87
	$\text{F}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{HF}(\text{г})$	3,02

Значения стандартных электродных потенциалов используют для установления направления окислительно-восстановительных реакций (см. разд. 4.9.5).

8. Константа химического равновесия. В состоянии равновесия в реагирующей системе концентрации веществ (парциальные давления) не изменяются. Для процесса, протекающего при p , $T = \text{const}$, в состоянии равновесия постоянны также отношения концентраций или парциальных давлений участвующих веществ:

$$K_c = \frac{c_D^d c_E^e \dots}{c_A^a c_B^b \dots}, \quad (2.28)$$

$$K_p = \frac{p_D^d p_E^e \dots}{p_A^a p_B^b}, \quad (2.29)$$

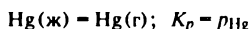
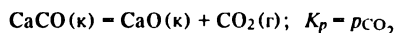
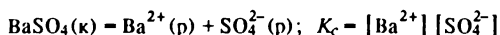
где c_i и p_i — соответственно равновесные концентрации и парциальные давления участвующих в реакции веществ А, В (реагентов) и Е, D (продуктов реакции).

Парциальным давлением p_i i -го компонента газовой смеси называют то давление, которое имел бы этот компонент при данной температуре, если бы он один занимал тот же объем, какой имеет газовая смесь. Согласно закону Дальтона давление смеси $p_{\text{см}}$ равно сумме парциальных давлений компонентов $p_{\text{см}} = \sum p_i$.

Величины K_c и K_p называются константами химического равновесия. Приведенные уравнения для констант равновесия представляют одно из выражений закона действия масс (см. разд. 5.2.1.).

Обычно равновесные концентрации веществ 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.). Концентрации и парциальные давления в формулах (2.28) и (2.29) выражают в стандартных единицах – в единицах молярной концентрации и в атмосферах (1 атм = 101 кПа); для разбавленных водных растворов молярная концентрация практически совпадает с молярной.

Концентрации и парциальные давления конденсированных фаз в уравнение константы равновесия не входят. Так, для реакций



В формулах, выражающих константу равновесия, состояния веществ (г) или (р) не указывают, так как они не могут быть другими (в случае K_p это газы, для K_c – растворенные вещества).

Константа равновесия определяет глубину протекания процесса в момент достижения состояния равновесия. Чем больше эта константа, значит, тем полнее произошло взаимодействие веществ. Как следует из (2.28), полнота протекания процесса зависит также от концентрации реагентов. Зная константу равновесия, можно вычислить теоретически возможный выход продуктов реакции.

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 (в разбавленных растворах), а также от наличия или отсутствия примесей в небольших количествах.

Константа равновесия связана с энергией Гиббса реакции термодинамическим соотношением

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K. \quad (2.30)$$

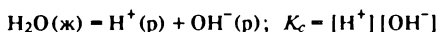
Для реакций с участием газов в уравнение (2.30) входит константа равновесия K_p , для реакций в растворах – K_c .

Это уравнение – частный случай уравнения Вант-Гоффа, о котором сказано ниже, оно позволяет по величине ΔG° найти константу равновесия и затем по уравнениям (2.28) или (2.29) рассчитать равновесные концентрации реагентов и продуктов реакции.

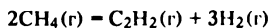
Чтобы с помощью уравнения (2.30) можно было проводить расчет константы равновесия, эта величина должна быть безразмерной (так как стоит под знаком $\ln$). Для этого концентрации и парциальные давления, входящие в уравнения константы равновесия (2.28) и (2.29) выражают в относительных единицах, а именно, как отношения к стандартным единицам $c = 1 \text{ м}$ (моляльность) и $p = 1 \text{ атм}$ (таким образом, величины, входящие в K , получаются безразмерными и численно равными концентрации, выраженной в моль/кг H_2O , или давлению, выраженному в атм).

Для конденсированных фаз стандартная концентрация равна реальной концентрации данного вещества и относительная безразмерная концентрация равна 1, поэтому концентрации конденсированных фаз в уравнении константы равновесия не пишут.

Стандартное состояние растворителя в бесконечно разбавленном растворе – это состояние чистого растворителя, поэтому для разбавленных растворов растворитель не указывают в формуле константы равновесия, например, для реакции



Соотношение (2.30) между стандартным изменением энергии Гиббса процесса и константой его равновесия является универсальным. Оно применимо к любому равновесию – к диссоциации электролита в растворе (см разд. 6.5), к равновесию между кипящей жидкостью и сухим насыщенным паром (в этом случае величина K равна давлению пара при данной температуре), к равновесию растворенное вещество – насыщенный раствор (величина K равна концентрации вещества в насыщенном растворе, т. е. растворимости). Сочетание уравнений (2.30) и (2.27) позволяет найти константу равновесия окислительно-восстановительной реакции по эдс гальванического элемента, действие которого основано на этой реакции. Из (2.30) следует, что $\Delta G^\circ < 0$ отвечает $K \gg 1$. Это означает, что в равновесной смеси преобладают продукты реакции и при больших положительных значениях K реакция идет практически до конца. Наоборот, если $\Delta G^\circ > 0$, то в равновесной смеси преобладают исходные вещества ($K \ll 1$), т. е. 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°C для реакции



$\Delta G_{298}^{\circ} = 310$ кДж. По уравнению (2.30) рассчитываем константу K_p и в соответствии с (2.29) записываем

$$K_p = p(\text{C}_2\text{H}_2) p^3(\text{H}_2) / p^2(\text{CH}_4) = 5,35 \cdot 10^{-55} \text{ при } 298 \text{ К,}$$

т. е. химическое равновесие смещено влево. Для оценки масштаба этой величины, укажем, что если $p_{\text{равн}}(\text{CH}_4) = p_{\text{равн}}(\text{H}_2) = 101$ кПа, то равновесная концентрация C_2H_2 в газовой смеси должна составлять значение, соответствующее 1 молекуле в $\approx 10^{20} \text{ м}^3$. С повышением температуры данное равновесие смещается вправо ($\Delta S^{\circ} \gg 0$), поэтому данную практически важную реакцию проводят при высокой температуре.

Уравнение (2.30) используют также для экспериментального определения ΔG° реакций. Если определить концентрации веществ в состоянии равновесия, то можно вычислить константу равновесия и, следовательно, ΔG° реакции. Измерение 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 проводят анализ.

Если известны ΔG° и ΔH° , то по уравнению (2.24) можно найти изменение энтропии ΔS° в результате реакции.

В заключение отметим, что нестандартное и стандартное изменения энергии Гиббса ΔG и ΔG° связаны между собой уравнениями:

для растворов

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{c_D^d c_E^e \dots}{c_A^a c_B^b \dots}, \quad (2.31)$$

и для систем, содержащих газы

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{p_D^d p_E^e \dots}{p_A^a p_B^b \dots}, \quad (2.32)$$

где c и p относятся не к равновесию, а к любому состоянию системы.

Из этих уравнений в соответствии с определением величины ΔG° следует соотношение (2.30). Для электрохимических реакций согласно (2.27) имеем

$$\varphi = \varphi^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_D^d c_E^e \dots}{c_A^a c_B^b \dots}. \quad (2.33)$$

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:

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln c. \quad (2.34)$$

Зависимость (2.34) для $T = 298,15$ К можно записать так:

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{0,0592}{n} \lg c. \quad (2.35)$$

С помощью уравнений Вант-Гоффа и Нернста рассчитывают значения ΔG реакций и эдс гальванических элементов для нестандартных условий.

4.8. ВЛИЯНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ВНЕШНИХ УСЛОВИЙ НА ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

1. Принцип Ле Шателье. Влияние изменения внешних 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 направлении того из двух противоположно направленных процессов, протекание которого сопровождается поглощением теплоты. Иначе говоря, повышение температуры вызывает возрастание константы равновесия эндотермического процесса. Естественное, что понижение температуры приводит к противоположному результату: равновесие смещается в направлении того процесса, протекание которого сопровождается выделением теплоты, иначе говоря, охлаждение благоприятствует экзотермическому процессу и вызывает увеличение константы его равновесия.

Эти выводы иллюстрирует рис. 2.10. Зависимость на рис. 2.10 а отвечает эндотермическому процессу (равновесие смещается в направлении образования продуктов реакции); зависимость на рис. 2.10 б соответствует экзотермической реакции (нагревание приводит к обратному результату).

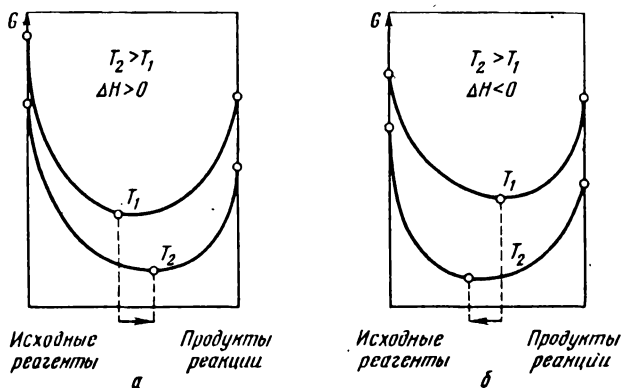


Рис. 2.10. Влияние температуры на химическое равновесие при $p = \text{const}$: а – эндотермическая реакция; б – экзотермическая реакция. Ось абсцисс характеризует состав смеси

Направление смещения равновесия в результате изменения температуры определяется знаком теплового эффекта реакции. Степень смещения равновесия определяется абсолютной величиной теплового эффекта: чем больше энтальпия реакции ΔH , тем значительнее влияние температуры, наоборот, если ΔH близко к нулю, то температура практически не влияет на равновесие.

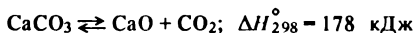
Количественное выражение температурной зависимости константы равновесия можно вывести из уравнения (2.30). Заменяя ΔG° на $\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$, получим

$$\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -RT \ln K \quad (2.36)$$

$$\text{или } \ln K = (\Delta S^\circ / R) - (\Delta H^\circ / RT). \quad (2.37)$$

По наклону прямой, выражающей зависимость $\ln K$ от $1/T$, можно определить ΔH° реакции. Такой метод экспериментального нахождения энтальпий реакций широко используют.

Примером реакции, равновесие которой при нагревании смещается вправо, является разложение карбоната кальция:



Наоборот, равновесие



при повышении температуры смещается влево.

Высокотемпературные процессы. При изучении влияния температуры на процесс следует иметь в виду не только действие энтропийного фактора, возрастающее с повышением температуры, но и возможность резкого изменения стабильности веществ, участвующих в процессе. Так, оценивая возможность синтеза аммиака при очень высоких температурах, необходимо учитывать влияние на равновесие реакции азота с водородом дис-

социации водорода и взаимодействия атомного водорода с азотом; это взаимодействие приведет к росту выхода аммиака с повышением температуры.

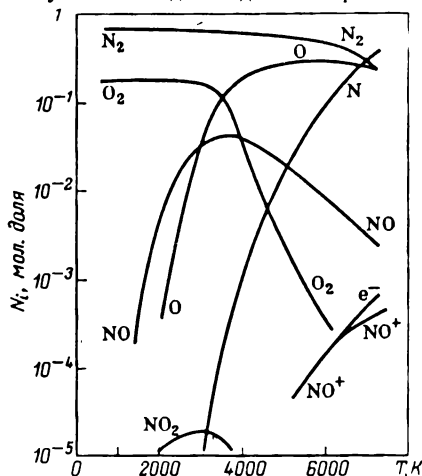
При температурах в тысячи градусов Цельсия скорость протекания процессов становится столь значительной, что торможения практически не существует, и в этих условиях реакционная способность веществ определяется в основном энергией Гиббса ΔG процессов. Однако это вовсе не означает упрощения химического поведения веществ. Достаточно указать на то, что процессы парообразования и возгонки при высоких температурах сопровождаются химическими превращениями. Наряду с усилением диссоциации и упрощением состава частиц (в частности, образованием двухатомных частиц C_2 , OH , $CaCl$, SiO , AlO , MgN , SO и многих др.) 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 гексафтороалюмината лития наряду с молекулами $Li[AlF_4]$ 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_4O_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 валентноненасыщенных атомов (или радикалов), образование продуктов междипольного взаимодействия, например $(LiF)_2$, образование частиц в возбужденном состоянии (Mg_2) и т. д.

Своеобразие изменения состава веществ при высоких температурах определяется соотношением значений теплот диссоциации, парообразования, сублимации, димеризации и других параметров процесса.

Рассмотрим в качестве примера такие сравнительно простые частицы, как молекулы H_2O . В водяном паре уже при температурах порядка $2000^\circ C$ 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. 2.11 представлены результаты расчета термической диссоциации частиц компонентов воздуха при атмосферном давлении. Подобные результаты получаются и для водяного пара. Так, при $T > 3600 K$ 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 .



3. Влияние давления на равновесие. В соответствии с принципом Ле Шателье сжатие смещает химическое равновесие в направлении процесса, со-

Рис. 2.11. Зависимость равновесного состава воздуха (смеси азота и кислорода) от температуры

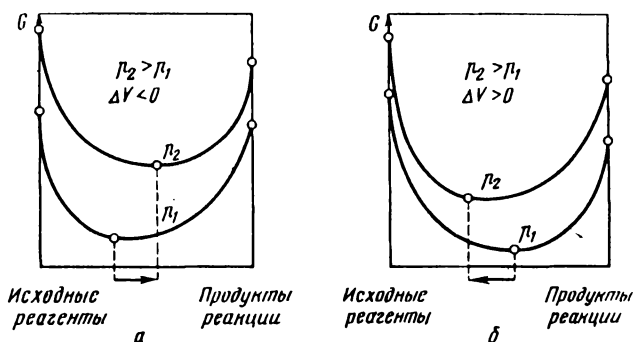


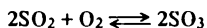
Рис. 2.12. Влияние давления на химическое равновесие при $T = \text{const}$:
 а – реакция, сопровождающаяся уменьшением объема; б – реакция, сопровождающаяся увеличением объема. Ось абсцисс характеризует состав смеси

проводящегося уменьшением объема, а понижение давления вызывает сдвиг равновесия в противоположную сторону. Таким образом, направление смещения равновесия определяется знаком изменения объема системы ΔV (рис. 2.12). Очевидно, что при вычислении ΔV можно пренебречь объемом не газообразных реагентов.

Для определения степени смещения равновесия необходимо знать абсолютную величину ΔV . Так, если на реакции



повышение давления влияет почти одинаково ($\Delta V = -2$ моль), то для реакции



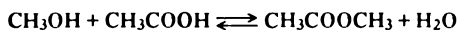
его действие менее эффективно ($\Delta V = -1$ моль).

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 указанные 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 дополнительных количеств какого-либо реагента вызывает смещение равновесия в том направлении, при котором его концентрация уменьшается. Поэтому избыток исходного вещества (исходных веществ) вызывает смещение равновесия вправо, увеличивая

степень превращения реагентов. Добавление продукта (продуктов) реакции вызывает смещение равновесия влево, т. е. степень полноты протекания реакции уменьшается. Так, избыток кислорода увеличивает степень превращения SO_2 в SO_3 при контактном получении триоксида серы – возрастание концентрации вещества 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 химического равновесия вправо можно осуществить, удаляя продукты процесса из реакционной зоны путем связывания их в малодиссоциирующие, малорастворимые или нелетучие вещества. Так, введение в равновесную систему



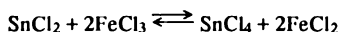
водоотнимающих веществ, например H_2SO_4 , позволяет сместить реакцию вправо.

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 степени протекания прямой реакции. Если же $\Delta V = 0$, то система нечувствительна к присутствию инертного газа.

4.9. НАПРАВЛЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ

Прежде чем перейти к рассмотрению термодинамики окислительно-восстановительных реакций, дадим общую характеристику этих 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:



Окислительно-восстановительные реакции чрезвычайно распространены. Это горение, получение различных веществ (в частности металлов и кислот), электрохимические процессы, процесс дыхания, фотосинтез.

Об окислительно-восстановительных свойствах простых веществ 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} , Ti^{+3} , Ce^{+4} , и сложные анионы, в которых более электроположительный элемент имеет высшую или значительную степень окисления, например $(\text{Cr}^{+6}\text{O}_4)^{2-}$, $(\text{Cr}_2^{+6}\text{O}_7)^{2-}$, $(\text{N}^{+5}\text{O}_3)^-$, $(\text{Mn}^{+7}\text{O}_4)^-$, $(\text{S}^{+6}\text{O}_4)^{2-}$, $(\text{Cl}^{+5}\text{O}_3)^-$, $(\text{Cl}^{+7}\text{O}_4)^-$, $(\text{Bi}^{+5}\text{O}_3)^-$, $(\text{Pb}^{+4}\text{O}_3)^{2-}$, $(\text{Cl}^{+1}\text{O})^-$, $(\text{Br}^{+5}\text{O}_3)^-$.

В растворах кислоты – более сильные окислители, чем их растворенные соли, причем окислительная активность кислот тем значительнее, чем выше их концентрация в растворе. Так, KNO_3 (р) почти не проявляет окислительных свойств (необходим очень сильный восстановитель), разбавленная азотная кислота является слабым окислителем, а концентрированная – кислота один из наиболее энергичных окислителей. Сильными окислителями являются также пероксиды металлов.

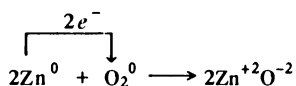
К типичным *восстановителям* относятся а) простые вещества, атомы которых обладают малой электроотрицательностью (металлы основных подгрупп, I и II групп, а также некоторые другие металлы; восстановительная активность металлов обычно тем больше, чем меньше энергия ионизации их атомов, б) анионы, как простые, например Cl^- , S^{2-} , так и сложные, в которых более электроположительный элемент не имеет максимальной степени окисления, например $(\text{S}^{+4}\text{O}_3)^{2-}$, $(\text{N}^{+3}\text{O}_2)^-$, в) катионы, в которых элемент проявляет не максимальную степень окисления и она может возрасти, например Ce^{+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 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 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 такими свойствами обладают H_2SO_3 , HNO_2 .

2. Составление уравнений реакций. Естественно, что для

записи уравнений окислительно-восстановительных реакций прежде всего надо знать состав продуктов реакции (часто они определяются на основании опыта). Для подбора стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции необходимо определить, сколько электронов отдано восстановителем и сколько приобретено окислителем. 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. Для облегчения составления уравнения реакции в формулах веществ указывают степени окисления только тех атомов, у которых она меняется.

Трактовка окислительно-восстановительного процесса как простой передачи электронов – это обычно лишь удобный прием, облегчающий написание уравнения реакции и подбор стехиометрических коэффициентов. Так, лишь формально можно считать, что в реакции



происходит потеря атомом цинка двух электронов и приобретение их атомом кислорода, поскольку многозарядных одноатомных анионов, 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 полярная: по экспериментальным данным в этой молекуле эффективный заряд на атоме цинка примерно равен +1,2, т. е. почти вдвое меньше степени окисления +2 (см. разд. 2.4).

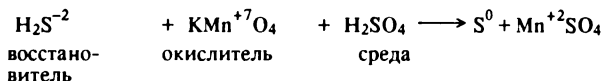
Ради удобства и единообразия записи уравнений окислительно-восстановительных реакций целесообразно применять определенный порядок: для исходных веществ сначала принято записывать восстановитель, затем окислитель и далее, если необходимо, среду; из продуктов реакции сначала указывают продукт окисления восстановителя, затем продукт восстановления окислителя и далее другие вещества.

При составлении уравнения выясняют, входит ли в реакцию вода или она получается в результате реакции. 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 очень сильного окислителя, например фтора, или очень энергичного восстановителя, например ионов H^- .

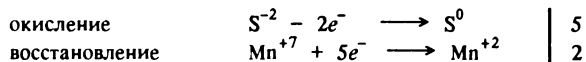
При составлении уравнения окислительно-восстановительной реакции сначала подбирают стехиометрические коэффициенты для соединений, атомы которых меняют степень окисления. При этом исходят из того, что число электронов, отданных восстано-

телем, должно быть равно числу электронов, полученных окислителем. Данное правило часто называют «электронным балансом».

Составление уравнения окислительно-восстановительной реакции рассмотрим на примере окисления сероводорода перманганатом калия в кислой среде. В результате проведения этой реакции малиновый раствор обесцвечивается вследствие перехода марганца из состояния +7 в состояние +2, кроме того, раствор мутнеет (выпадение серы). Следовательно, схема реакции отвечает записи



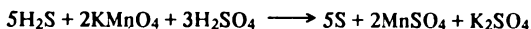
Степень окисления серы повышается на 2 единицы, а марганца уменьшается на 5 единиц. Составляют баланс электронного обмена и тем самым определяют множители для уравнивания числа отданных и принятых электронов



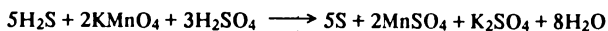
(Приведенную запись, показывающую переход электронов, можно не приводить, а непосредственно указать число отданных и принятых электронов под формулами восстановителя и окислителя.) С помощью найденных множителей (5 и 2) уравнивают числа электронов, отданных восстановителем и приобретенных окислителем, и находят основные коэффициенты в уравнении реакции (коэффициенты для восстановителя, окислителя и продуктов их превращения):



Затем уравнивают число атомов каждого элемента в обеих частях уравнения (но пока без кислорода и водорода):



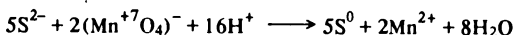
Дописывают уравнение реакции, учитывая, что образуется вода и уравнивают число атомов водорода в исходных веществах и в продуктах реакции:



В заключение проверяют правильность записи уравнения по числу атомов кислорода (слева и справа по 20 атомов).

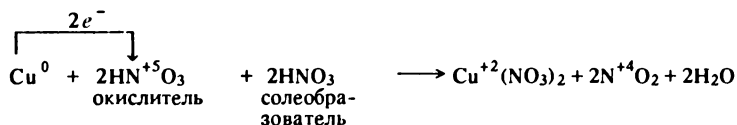
Разумеется, рассмотренные операции целесообразно осуществлять без многократного переписывания уравнения реакции.

Разобранный процесс можно представить и в иной (ионной) форме:

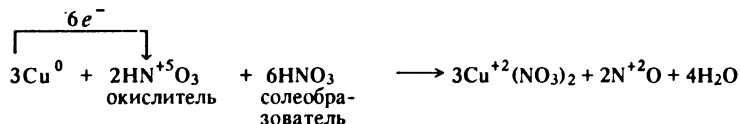


полагая, что ни вещество, дающее ионы H^+ , ни природа катиона и аниона не отражаются на результатах.

Если средой, в которой протекает реакция, является окислитель или восстановитель, то ради наглядности суммарное количество этого вещества целесообразно разбить на две части (одна часть – окислитель или восстановитель, другая – среда). Проиллюстрируем этот прием на примере процесса химического растворения меди в концентрированной азотной кислоте:

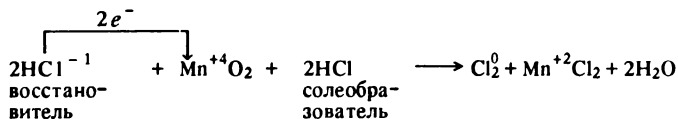


и в разбавленной азотной кислоте:

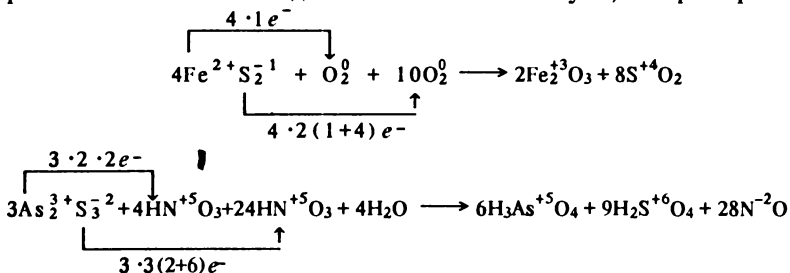


Уравнения этих реакций, как и многих других, рассмотренных в настоящем разделе, воспроизводят лишь преобладающее направление процессов. Так, при растворении Cu в HNO_3 выделяется несколько различных оксидов азота.

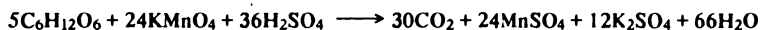
Примером процесса, в котором необходим дополнительный расход восстановителя в качестве среды, является реакция:



Этот прием при составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций целесообразно распространить и на процессы, в которых происходит изменение степени окисления различных атомов в одной и той же молекуле, например



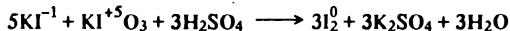
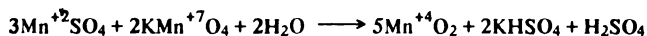
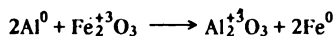
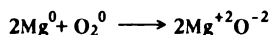
В тех случаях, когда трудно определить степень окисления атомов, например в реакциях с участием органических соединений, основные коэффициенты можно находить по числу атомов кислорода, полагая, что каждому вошедшему в реакцию атому кислорода отвечает переход двух электронов. Так, в реакции окисления глюкозы



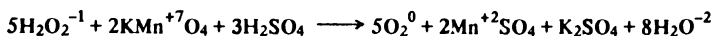
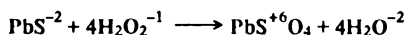
на окисление одной ее молекулы расходуется 12 атомов кислорода, что отвечает отдаче 24 электронов.

Описанную методику «уравнивания» реакций окисления-восстановления иногда называют «методом главных коэффициентов» (есть и другие методы).

3. Типы окислительно-восстановительных реакций. Наиболее обширную группу окислительно-восстановительных реакций составляют *межмолекулярные реакции*, протекающие с изменением степени окисления атомов в разных молекулах. Вот несколько примеров:

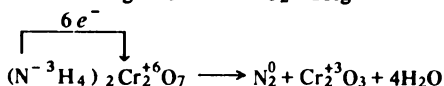
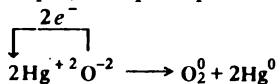


Своеобразно реагирует пероксид водорода H_2O_2 :



В этих процессах H_2O_2 выступает как окислитель и как восстановитель. В реакциях, где H_2O_2 является восстановителем, выделяется кислород ($\text{O}_2^{2-} - 2e^- \longrightarrow \text{O}_2^0$).

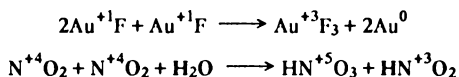
При *внутримолекулярных реакциях* происходит изменение степени окисления атомов разных элементов в одной и той же молекуле. Обычно это реакции термического разложения веществ (AgNO_3 , ZrI_4 , KClO_3 и др.), например:



Следует отметить, что многие реакции, которые, судя по записи уравнений, можно отнести к внутримолекулярным, в

действительности протекают по более 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:

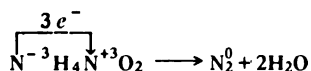


Обычно такие реакции записывают в более лаконичной форме:



При затруднении 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, называются процессами контрдиспропорционирования (комутации), например

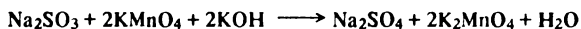
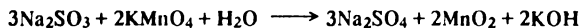
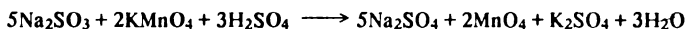


В неорганической химии с такими процессами приходится встречаться реже, чем с реакциями диспропорционирования.

4. Влияние среды на характер реакций. Будет ли данное соединение окислителем или восстановителем, нередко определяется средой, в которой протекает реакция. От среды зависят продукты взаимодействия одних и тех же реагентов. Это можно проиллюстрировать на следующем примере. Перманганат калия — сильный окислитель, причем наибольшую окислительную активность ионы $(\text{Mn}^{+7}\text{O}_4)^-$ проявляют в сильноокислой среде, восстанавливаясь до ионов Mn^{2+} , несколько меньшую — в нейтральной, а также в слабоокислой и слабощелочной средах, в которых они восстанавливаются до Mn^{+4}O_2 , и минимальную — в сильнощелочной среде, восстанавливаясь до иона $(\text{Mn}^{+6}\text{O}_4)^{2-}$. Это объясняется тем, что в кислой среде ионы водорода внедряются в анионы $(\text{MnO}_4)^-$, вызывая ослабление связи между атомами

марганца и кислорода, и тем самым облегчают действие восстановителя. В нейтральной среде деформация анионов $(\text{MnO}_4)^-$ значительно меньше, так как поляризующее действие молекул воды гораздо слабее, чем влияние ионов H^+ . Гидроксид-ионы, наоборот, даже несколько упрочняют связь $\text{Mn}-\text{O}$.

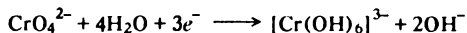
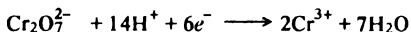
Итак, в сильноокислой среде (концентрация ионов H^+ велика) связываются все атомы кислорода иона MnO_4^- , в среде, близкой к нейтральной (концентрация H^+ незначительна) связывается лишь половина этих атомов, наконец, в сильнощелочной среде (концентрация H^+ исчезающе мала) ионы H^+ не могут связать ни одного атома кислорода. Сказанное иллюстрируют реакции:



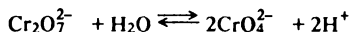
Отсюда становится понятным, что для проведения реакций в нейтральной среде необходимо использовать активные окислители, а реакции в щелочной среде следует проводить при нагревании с энергичными восстановителями.

Для создания кислой среды обычно используют разбавленную серную кислоту, так как азотная кислота проявляет окислительные свойства, а хлороводородная кислота обладает восстановительными свойствами. Для создания щелочной среды прибавляют раствор NaOH или KOH .

Влияние среды на характер окислительно-восстановительной реакции проявляется и в том, что некоторые элементы в одной и той же степени окисления в кислой и щелочной средах образуют соединения различных форм, например



Первая реакция протекает в кислой среде, вторая – в щелочной среде. Между дихромат- и хромат-ионами существует равновесие



смещающееся в кислой среде влево, а в щелочной – вправо, в кислой среде Cr^{3+} существует в виде гидратированного катиона, в щелочной – в виде аниона $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$.

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 большим числом атомов O , катион с небольшим зарядом превращается в анион и т. д.), то среда влияет на восстановительные свойства. В подобных случаях протекание процесса облегчается в

щелочной среде, так как поставщиком атомов кислорода 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 числом атомов О переходит в анион с меньшим числом атомов О и т. д.), облегчается в кислой среде (см. приведенные реакции с KMnO_4).

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 отличается не сильно, то реакцию можно проводить и в нейтральной среде (см. восстановление KMnO_4).

На течение процессов может оказать влияние не только природа вещества, служащего средой, но и его концентрация. Иногда это влияние усложняется действием температуры. Так, реакция диспропорционирования хлора в щелочном растворе в зависимости от условий протекает по-разному:

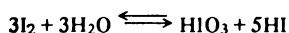
при нагревании в концентрированном растворе



в холодном разбавленном растворе

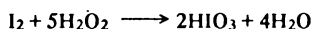


В ряде случаев, меняя среду, можно даже изменить направление процесса. Так, реакция

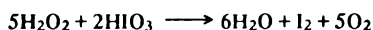


в щелочной среде идет слева направо, а в кислой — справа налево.

Примером процесса, еще более чувствительного к среде, может служить взаимодействие H_2O_2 с I_2 и HIO_3 . В сильноокислой среде пероксид водорода окисляет иод согласно уравнению



а в несколько менее кислой среде восстанавливает иодноватую кислоту



Весьма сложно происходит восстановление азотной кислоты. Состав образующейся смеси продуктов восстановления (NO , NO_2 , N_2 и др.) зависит от природы восстановителя, концентрации кислоты и температуры.

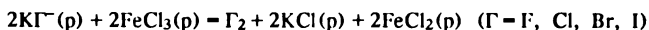
5. Направление реакций. Взаимодействие сильного окислителя с сильным восстановителем — односторонний процесс. Он практически протекает до конца, так как его продуктами обычно являются соединения со слабо выраженными окислительно-

восстановительными свойствами. При малом отличии окислительно-восстановительной активности исходных веществ и продуктов реакции процесс является обратимым.

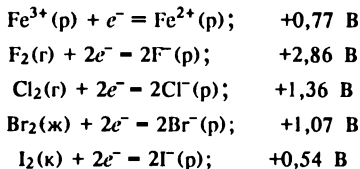
Как указано выше, направление процессов можно установить по изменению энергии Гиббса реакции ΔG_{298}° для весьма частного (хотя и практически важного) случая – окислительно-восстановительных процессов, протекающих в разбавленных растворах при температурах, близких к 25°C ; можно пользоваться также значениями стандартных электродных потенциалов φ_{298}° . Ясно, что результат оценки по ΔG_f° и по φ° должен быть одинаков.

На двух примерах покажем возможность определения направления реакций (в разбавленных водных растворах при 25°C и 101 кПа) с помощью значений стандартных электродных потенциалов (см. табл. 2.5). 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 разнообразные продукты.

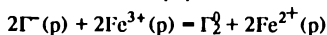
Пример 1. Определим, в какую сторону должны протекать процессы



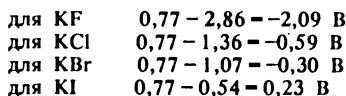
По табл. 2.5 находим значения потенциалов φ_{298}° для пяти электродных реакций:



Запишем заданную реакцию в ионной форме:



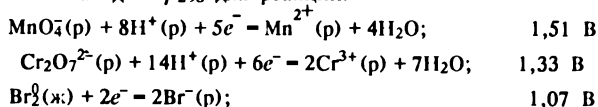
и вычислим эдс (ΔE_{298}°) реакции с участием галогенидов



Полученные результаты означают, что только иодид калия восстанавливает FeCl_3 ($\Delta E_{298}^\circ > 0$).

Пример 2. Определим, можно ли окислить HBr с помощью перманганата и дихромата в водном растворе.

Из табл. 2.5 находим φ_{298}° для реакций:



Для обоих процессов окисления HBr с помощью MnO_4^- и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ разность

соответствующих потенциалов будет положительной. Следовательно, бромоводородная кислота окисляется в обоих растворах. (В растворе же HCl окислителем был бы лишь перманганат-ион). К тем же выводам можно прийти, вычислив ΔG_{298}° рассмотренных процессов с помощью значений ΔG_f° $_{298}$.

4.10. ЭЛЕКТРОЛИЗ

До сих пор рассматривались химические реакции, протекающие самопроизвольно. Как уже известно, условие самопроизвольного протекания процесса выражает неравенство $\Delta G < 0$, если же для данного процесса $\Delta G > 0$, то самопроизвольно этот процесс идти не может. Однако это не означает, что данный процесс вообще невозможно осуществить. Если сообщить внешнюю энергию взятым веществам, то можно заставить их реагировать.

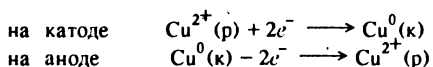
Внешнюю энергию можно сообщить при постоянной температуре системы, действуя излучением с достаточно малой длиной волны (следовательно, с достаточно высокой энергией квантов), либо бомбардировкой частицами высокой энергии или подводом электроэнергии. Последний метод – электролиз – широко используется в технологии неорганических веществ.

Электролиз – это окислительно-восстановительный процесс, в котором стадии окисления и восстановления происходят на электродах под действием электрического тока. Таким образом, электролиз представляет собой способ проведения на электродах химических реакций, не протекающих самопроизвольно, при подведении к электродам электрической энергии. При электролизе электрическая энергия превращается в химическую. Аппарат для электролиза – *электролизер* – действует по принципу, обратному для рассмотренных выше гальванических элементов, в которых энергию самопроизвольно протекающей реакции превращают в электрическую.

С помощью электролиза получают в больших количествах наиболее реакционноспособные вещества – магний, алюминий, галогены, щелочи и др. Иные методы получения этих веществ в принципе возможны, но они экономически менее выгодны. Электролиз применяют также для очистки (рафинирования) металлов, для получения гальванических покрытий (гальваностегия), копий произведений искусства (гальванопластика), для получения изделий строго определенных размеров из твердых сплавов (размерная обработка) и т. д.

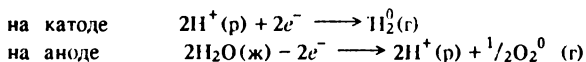
Электролизер состоит из ванны, заполненной электролитом, в который введены электроды: отрицательный – *катод*, на котором происходит восстановление, и положительный – *анод*, на котором идет окисление. Выбор материала ванны и в первую очередь электродов, имеет существенное значение (особенно при проведении высокотемпературных процессов в расплавах). Эти материалы не должны взаимодействовать с электролитом,

кроме того, обычно нежелательна химическая активность электродов при пропускании тока. Поскольку, как правило, электроды изготавливают из материалов, которые не могут восстанавливаться, но могут окисляться (металлы, графит) особо жесткие требования предъявляются к анодам. Образно говоря, электрический ток, проходящий через анод — это самый сильный из возможных окислителей. Однако иногда окисление анода необходимо, например при электролитическом рафинировании меди. В этом процессе электролитом служит подкисленный раствор CuSO_4 , катод — тонкий лист чистой меди, анод — толстый лист загрязненной (черновой) меди. На катоде выделяется чистая медь, анод окисляется, образуя ионы Cu^{2+} , пополняющие убыль этих ионов в электролите. Таким образом, происходят следующие электродные процессы:

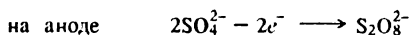


Примеси частично выпадают на дно ванны, частично переходят в раствор (см. разд. 8.8.3). Процессы, подобные описанному, называют *электролизом с растворимым анодом*.

Чаще проводят *электролиз с нерастворимым анодом*. Такие аноды изготавливают из наиболее стойких материалов. В водных растворах в кислой среде наиболее стойки платина и графит, в сильно щелочной среде, кроме того, никель. Пример электролиза с нерастворимым анодом (платиновым) — электролиз раствора серной кислоты. Так как платиновый анод инертен, на нем происходит окисление молекул H_2O :



Продукты электрохимического окисления или восстановления могут быть различны в зависимости от условий электролиза, особенно от напряжения на электродах и плотности тока (сила тока, приходящаяся на единицу поверхности электрода). Так, в рассмотренном примере электролиза раствора H_2SO_4 при повышении анодной плотности тока, начиная с некоторого ее значения, газообразный кислород перестает выделяться на аноде, и начинается окисление ионов SO_4^{2-} :

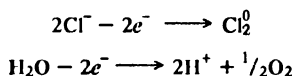


В результате в растворе образуется пероксодисерная кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Таким образом, с помощью электролиза можно получать одни химические соединения из других. Такие процессы называются *электросинтезом*. Его часто используют для получения органических соединений, иногда и неорганических.

В идеальном случае электрическая энергия, затрачиваемая на проведение электрохимической реакции, равна взятому с

обратным знаком изменению энергии Гиббса в самопроизвольной обратной реакции. В идеально протекающем электрохимическом процессе электрическая энергия не расходуется на нагревание электролита и электродов (т. е. отсутствуют так называемые омические потери энергии), и реакции на электродах происходят при потенциалах, равных по величине и обратных по знаку равновесным электродным потенциалам, измеряемых с помощью гальванических элементов. В реальном процессе электролиза электродный потенциал всегда больше по абсолютной величине равновесного электродного потенциала. Отклонение потенциала электрода от равновесного значения при протекании тока называется *перенапряжением* $\eta = \varphi - \varphi_{\text{равн.}}$. Электроды, на которых велико перенапряжение η , называют *поляризуемыми*. Поляризация связана как с медленной диффузией реагирующего вещества к электродам (перенапряжение диффузии), так и с медленностью разряда ионов на электродах (перенапряжение замедленного разряда, которое сильно зависит от электродной реакции и от материала электродов).

Описанные закономерности электролиза имеют важное практическое значение. Так, из двух возможных анодных процессов электролиза раствора хлорида натрия



для которых φ_{298}^0 равно соответственно 1,36 и 1,23 В, казалось бы должен идти второй процесс (выделение кислорода), для которого φ_{298}^0 меньше. Однако в реальных электролизерах с графитовыми анодами достигается почти 100%-ный выход хлора, так как велико перенапряжение кислорода.

Кроме омических потерь электроэнергии и потерь, связанных с перенапряжением, при электролизе могут быть потери, обусловленные побочными реакциями, в результате которых образуются ненужные вещества и уменьшается выход целевого продукта. Эффективность электролиза обычно характеризуют двумя величинами – выходом по току и долей эффективно использованной энергии.

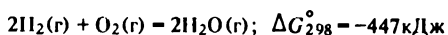
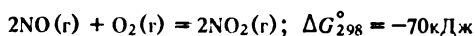
Согласно закону Фарадея, при пропускании через электролизер количества электричества, равного одному фарадею (≈ 96500 Кл) на электроде выделяется один моль-эквивалент вещества. Выход по току (выражают в процентах) показывает, какая доля теоретически возможного количества нужного вещества получается при электролизе. Аналогично доля эффективно использованной энергии равна отношению теоретически необходимой для проведения процесса величины ΔG к реально затраченной энергии.

ГЛАВА 5

КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

5.1. СКОРОСТЬ РЕАКЦИЙ

В гл. 4 был рассмотрен вопрос о принципиальной осуществимости процесса и условиях химического равновесия. Не менее важную проблему составляют закономерности, характерные для скорости процессов. Важно знать не только, какому соотношению реагентов отвечает состояние равновесия, но и как быстро оно достигается. В общем случае нельзя считать, что чем дальше реагенты находятся от состояния равновесия, т. е. чем отрицательнее энергия Гиббса реакции ΔG , тем быстрее будет достигнуто равновесие, т. е. между скоростью достижения равновесия и его положением нет однозначной зависимости. Так, для реакций



энергия Гиббса меньше у второго процесса, однако 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 реализовать ее при данных условиях. Но и в том случае, когда согласно расчету процесс принципиально осуществим ($\Delta G < 0$), он может протекать не при всех условиях. Так, для процессов горения $\Delta G_T < 0$, т. е. почти все органические вещества должны окисляться кислородом воздуха, однако растения, животные, уголь и нефть не подвергаются заметному окислению в обычных условиях.

Исследованием течения реакций во времени занимается *химическая кинетика*. Под кинетикой в широком смысле понимают учение о скоростях различных процессов (химических реакций, растворения, кристаллизации, парообразования и т. д.) и их механизмах, определяющих скорость процесса.

Ход любой реакции можно представить схемой:



* Разумеется, замедленное протекание процесса или его отсутствие зачастую является фактором положительным. Как правило, желательно, чтобы органические вещества не окислялись, металлы не ржавели, красители не выцветали.

Выявление и учет параметров переходного состояния, не требующихся для вычисления значений ΔH , ΔS и ΔG процессов, но определяющих скорость, является чрезвычайно сложной проблемой, так как в отличие от исходных реагентов и продуктов реакции промежуточные продукты выделить и изучить зачастую затруднительно. В большинстве случаев объяснение механизма процесса и особенностей промежуточного состояния часто основано на гипотезах.

Химические реакции подразделяют на *элементарные (одностадийные)* и *сложные*. При элементарной реакции в системе протекает только один процесс и уравнение реакции отражает ее механизм. Большинство реакций (в том числе почти все изучаемые в курсе общей и неорганической химии) являются сложными и представляют собой 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 веществ.

Реакция может протекать в объеме фазы (гомогенно) или на границе раздела фаз (гетерогенно). К гомогенным реакциям относятся, например, процессы в растворах, к гетерогенным – реакции на границе газ – твердое вещество.

Число актов взаимодействия, происходящих в единицу времени (для гомогенных реакций – в единице объема, для гетерогенных – на единице поверхности раздела фаз) определяет скорость реакции. Для выражения скорости реакции можно использовать и пропорциональные числу актов величины, например, скорость изменения во времени концентрации 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. скорость в данный момент времени τ . Она выражает изменение количества n реагирующих веществ в единицу времени в единице объема V реакционного пространства:

$$v = \pm \frac{dn}{d\tau} \cdot \frac{1}{V}. \quad (2.38)$$

Для гомогенных реакций скорость можно выразить как изменение во времени концентрации:

$$v = \pm dc/d\tau, \quad (2.39)$$

где $c = n/V$ – концентрация любого реагента (так как все они связаны стехиометрическими коэффициентами).

Поскольку концентрация исходных веществ убывает ($dc < 0$), а продуктов реакции возрастает ($dc > 0$), то при расчете скорости по изменению концентрации исходных веществ эту производную надо брать с минусом ($dc < 0$, $d\tau > 0$), а по изменению концентрации продуктов реакции – с плюсом ($dc > 0$, $d\tau > 0$).

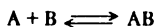
Скорость реакции зависит от многих факторов. На нее влияют природа и концентрация реагентов, давление (для реакций с участием газов), температура, катализатор, примеси и их концентрации, степень измельчения (в реакциях с участием твердых веществ), среда (для реакций в растворах), форма сосуда (для цепных реакций), интенсивность света (для фотохимических реакций), потенциал электродов (для электрохимических реакций), мощность дозы излучения (для радиационнохимических процессов). Лишь некоторые из этих факторов 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* (закон действующих 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, вероятность их взаимодействия, пропорциональна концентрациям реагентов.

Рассмотрим одностадийную обратимую реакцию, протекающую в гомогенной среде



Предположим, что в закрытом сосуде приведены в соприкосновение вещества А и В. Скорость взаимодействия этих веществ согласно закону действия масс выразится соотношением

$$v_{\text{пр}} = k_{\text{пр}}[A][B], \quad (2.40)$$

где $k_{\text{пр}}$ – коэффициент пропорциональности – *константа скорости* прямой реакции.

Выражение зависимости скорости реакции от концентрации реагентов называют *кинетическим уравнением*. Как только образуются молекулы АВ, начнется обратная реакция со скоростью, равной

$$v_{\text{обр}} = k_{\text{обр}}[AB], \quad (2.41)$$

где $k_{\text{обр}}$ – константа скорости обратной реакции.

По мере протекания реакции с уменьшением концентрации реагентов А и В и с увеличением концентрации продукта реакции АВ скорость прямой реакции $v_{\text{пр}}$ снижается, а скорость обратной реакции $v_{\text{обр}}$ возрастает. Через некоторое время скорости встречных процессов сравниваются $v_{\text{пр}} = v_{\text{обр}}$. Начиная с этого момента число образовавшихся и распавшихся молекул АВ будет одинаковым, т. е. в системе наступит подвижное (динамическое) равновесие. В соответствии с (2.40) и (2.41)

$$k_{\text{пр}}[A].[B] = k_{\text{обр}}[AB] \quad (2.42)$$

или
$$\frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}} = \frac{[AB]}{[A][B]} \quad (2.43)$$

В уравнения (2.42) и (2.43) в отличие от уравнений (2.40) и (2.41) подставляют не текущие, т. е. мгновенные (переменные), а равновесные концентрации.

Константа скорости данной реакции при фиксированной температуре постоянна, поэтому постоянно и отношение

$$K_c = k_{\text{пр}}/k_{\text{обр}}, \quad (2.44)$$

представляющее собой константу химического равновесия [см. уравнения (2.28) и (2.43)].

Следует отметить, что для обратимой реакции

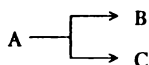


общее выражение константы равновесия

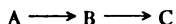
$$K_c = \frac{c_D^d c_E^e \dots}{c_A^a c_B^b \dots}$$

не может быть получено на основании соотношений, аналогичных (2.40) и (2.41). Дело в том, что механизм реакции обычно не отражается ее стехиометрическим уравнением. Поэтому для подавляющего большинства реакций (и для всех, когда коэффициенты $a, b, \dots$ велики) кинетические зависимости, т. е. связь между скоростью реакции и концентрацией реагентов, сложны или неизвестны. Однако соотношение (2.28) является справедливым для любых реакций; оно может быть выведено строгими методами, изложение которых выходит за рамки данного курса.

Кроме обратимых реакций известны и иные сложные процессы, состоящие из большого числа простых реакций, в той или иной форме связанных друг с другом. К ним относятся *параллельные реакции*, когда одновременно протекают два или несколько процессов



последовательные реакции, в частности, вида



сопряженные реакции типа



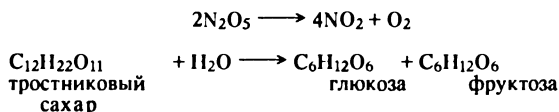
когда одна из них возбуждается другой. Для всех подобных процессов зависимости их скорости от концентрации реагентов различаются.

2. Молекулярность и порядок реакций. В химической кинетике реакции классифицируются по двум параметрам: по молекулярности и по порядку реакции. Число молекул, участвующих в элементарном акте химического взаимодействия, называется *молекулярностью* реакции. По этому параметру различают реакции мономолекулярные, бимолекулярные и т. д. Вероятность одновременного соударения многих частиц очень мала, поэтому тримолекулярные реакции редки, а четырехмолекулярные вообще неизвестны.

Общие кинетические уравнения (2.40) и (2.41) относятся соответственно к бимолекулярной и мономолекулярной реакции. Для тримолекулярных элементарных реакций, когда реагируют одна молекула А и две молекулы В, уравнение закона действия масс имеет вид

$$v = [A][B]^2. \quad (2.45)$$

Сумма показателей степеней в кинетических уравнениях называется общим (суммарным) *порядком реакции*. Таким образом, порядок реакции определяет характер зависимости скорости от концентрации реагентов. Для элементарных реакций молекулярность и порядок реакции совпадают. Если процесс многостадийен и поэтому запись уравнения реакции лишь фиксирует исходное и конечное состояние системы, не раскрывая механизма процесса, а также в тех случаях, когда по условиям эксперимента различие концентрации реагентов весьма велико, порядок реакции не совпадает с ее молекулярностью. Примеры такого несовпадения можно показать на следующих процессах:



Первая из них, вероятно, протекает в две стадии:



причем скорость реакции на первой стадии значительно меньше скорости во второй стадии. В соответствии с первой стадией, лимитирующей скорость всего процесса, разложение оксида азо-

та (V) – это реакция первого порядка, а по числу частиц, участвующих в элементарном химическом акте – это бимолекулярная реакция. Взаимодействие сахара с H_2O протекает при избытке воды, и в связи с ее относительно небольшой молекулярной массой можно пренебречь уменьшением ее концентрации, считая $[\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$, тогда скорость реакции можно записать так:

$$v = k [\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}] [\text{H}_2\text{O}] = k_1 [\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}]$$

Полученное уравнение соответствует реакции первого порядка.

Существуют реакции нулевого порядка, например разложение некоторых соединений на поверхности различных веществ, когда скорость разложения не зависит от концентрации соединения в объеме. Некоторые многостадийные процессы, в которых самые медленные стадии имеют разный порядок, но скорости их соизмеримы, представляют собой реакции дробного порядка. Разумеется, ни нулевой, ни дробной молекулярности быть не может, так как она относится к механизму реакции, а не к описывающему ее кинетическому уравнению.

5.3. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИЙ

Скорость подавляющего большинства химических реакций при повышении температуры возрастает, причем она очень чувствительна к изменению температуры. Так, осуществить синтез H_2O при 20°C даже с выходом продукта в 15% практически невозможно (на это потребовалось бы 54 миллиарда лет), при 500°C реакция протекает за 5 мин, а при 700°C реакция происходит мгновенно.

Опытные данные свидетельствуют о справедливости приближенного правила Вант-Гоффа (1884 г.): при повышении температуры на каждые 10°C скорость гомогенной реакции увеличивается в 2–4 раза.

Правило Вант-Гоффа можно выразить соотношением:

$$v_{T2} = v_{T1} \gamma^{(T_2 - T_1)/10}, \quad (2.46)$$

где v_{T1} и v_{T2} – скорости реакции при температурах T_1 и T_2 ; γ – коэффициент, равный $2 \div 4$.

Значительное ускорение процесса при нагревании, казалось бы, можно объяснить учащением соударений реагирующих частиц. Однако это предположение не подтверждается – скорость движения частиц при повышении температуры на 10°C увеличивается всего лишь на 1–2%. Кроме того, если бы необходимым и достаточным условием протекания реакции являлось лишь соударение частиц, то нельзя было бы объяснить различие в скоростях процессов при одинаковых концентрациях реагентов; было бы непонятно также действие катализатора, его специфичность и

другие явления. Если бы каждое столкновение частиц оканчивалось актом взаимодействия, то все реакции протекали бы со скоростью взрыва. Молекулы, содержащиеся в 1 см^3 газа, испытывают каждую секунду такое колоссальное число соударений, что ему должна отвечать скорость, превышающая экспериментальную в сотни миллиардов раз. Так, при 101 кПа и 500°C число столкновений в 1 см^3 газа в течение 1 с составляет $\approx 10^{28}$. Этот факт не противоречит обоснованию уравнения вида (2.40), так как число столкновений, приводящих к реакции, пропорционально общему их числу.

Основываясь на факте огромного разрыва между числом молекул, вступающих в реакцию (их принято называть *активными*), и числом столкновений, а также учитывая характер зависимости скорости реакций от температуры, шведский ученый Аррениус (1889 г.) предложил уравнение, выражающее зависимость константы скорости реакции от температуры:

$$\ln k = a/T + b, \quad (2.47)$$

где a и b — постоянные для данного процесса.

На основе молекулярно-кинетической теории с учетом энергии активации (см. ниже) получается следующая температурная зависимость скорости реакции (другая форма уравнения Аррениуса):

$$k = Ae^{-E/(RT)} \quad (2.48)$$

где A — предэкспоненциальный множитель или фактор частоты (эффективных столкновений молекул); e — основание натуральных логарифмов; E — энергия активации.

Для объяснения природы активных молекул можно применить закон распределения скоростей Максвелла. Этот закон характеризует распределение молекул по их скоростям при данной температуре. В качестве примера на рис. 2.13 приведены кривые распределения для $\text{N}_2\text{O}_5(\text{r})$, показывающие взаимосвязь скорости молекул и содержания их с определенным интервалом скорости (в данном случае от u до $u+0,01 \text{ м/с}$). Каждая изотерма круто поднимается и, пройдя через максимум, медленно опускается, асимптотически приближаясь к оси абсцисс. При больших значениях u кривая практически сливается с осью абсцисс (для $u > 1000 \text{ м/с}$ кривые даны в огромном увеличении по оси ординат, правая часть рисунка). Максимумы на изотермах отвечают наиболее вероятной скорости молекул 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 их энергетический спектр должен иметь вид, аналогичный кривым распределения скоростей молекул (рис. 2.14). Площадь под кривой рис. 2.14 (в отличие от рис. 2.13) не пропорциональна, а равна общему числу частиц.

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 средней) энергия теплового движения некоторых молекул в реакционной смеси, благодаря которой при столкновении молекул возможно

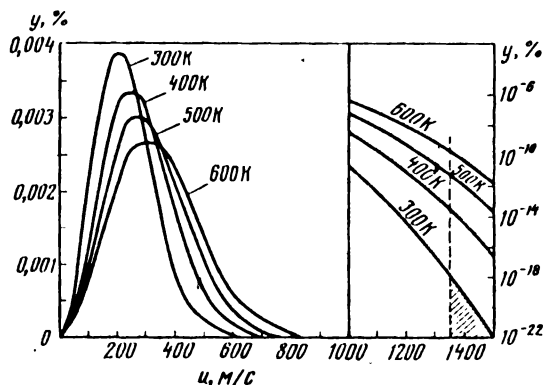


Рис. 2.13. Кривые распределения скоростей молекул $N_2O_5(g)$ при различных температурах:

y — содержание молекул, скорость которых лежит в пределах между u и $u + 0,01$ м/с

химическое взаимодействие. Доля активных молекул в реакционной смеси обычно очень мала.

Общее число частиц N и число реакционноспособных молекул N_E соответственно равно

$$\int_0^{\infty} \frac{dN}{du} du = N, \quad \int_{u_E}^{\infty} \frac{dN}{du} du = N_E. \quad (2.49)$$

Число N_E графически выражается заштрихованной (под одной из кривых) на рис. 2.14 площадью. Отношение этой площади ко всей площади под кривой равно доле активных молекул. Следовательно, величина N_E/N характеризует реакционную способность рассматриваемой совокупности частиц.

Из рис. 2.14 видно, что доля активных молекул быстро растет с повышением температуры, это обуславливает аналогичную температурную зависимость скорости реакции. В соответствии с уравнением (2.48) и рис. 2.14 большую скорость имеют 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 предположить, что энергия активации равна энергии разрыва химической связи. Однако результаты измерения энергии активации показывают, что она всегда меньше энергии связи. Для создания возможности протекания реакции нет необходимости в полном разрыве связей атомов в молекуле, нужно только их несколько ослабить. Такое «расшатывание» связей происходит при образовании неустойчивого промежуточного соединения — активированного комплекса.

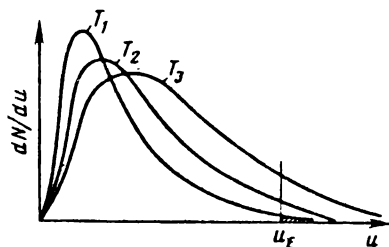


Рис. 2.14. Кривые распределения молекул по их кинетической энергии при разных температурах ($T_3 > T_2 > T_1$)

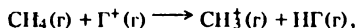
Разность между энергией активированного комплекса и средней энергией исходных молекул и есть энергия активации. Природа этой энергии была объяснена Лондоном (1928 г.) на основе метода валентных связей. Энергетический барьер создается в результате взаимного отталкивания химически не соединенных атомов (см. разд. 2.5). Переходное состояние, т. е. образование активированного комплекса, является неустойчивым, поэтому оно не может быть отождествлено с химическим соединением в обычном понимании (к нему неприменимы в полной мере такие понятия, как валентные углы, меж-атомные расстояния и т. д.).

Образование переходного состояния — энергетически более выгодный процесс, чем полный распад вступающих в реакцию молекул (для большинства процессов энергия активации несколько меньше энергии диссоциации наименее прочной связи в молекулах исходных веществ). Поэтому образование активированного комплекса характерно для подавляющего большинства процессов.

Поскольку энергия активации — это тот энергетический барьер, который отделяет активированный комплекс от вступающих в реакцию веществ, очевидно, что разность энергий активации прямой ($E_{пр}$) и обратной ($E_{обр}$) реакций равна тепловому эффекту:

$$\Delta H = E_{пр} - E_{обр}. \quad (2.50)$$

Если $\Delta H > 0$ (эндотермический процесс), то $E_{пр} - E_{обр} > 0$, т. е. $E_{пр} > E_{обр}$; если $\Delta H < 0$ (экзотермический процесс), $E_{пр} - E_{обр} < 0$, т. е. $E_{пр} < E_{обр}$. На рис. 2.15 в качестве примера показаны схемы протекания реакций метана с галогенид-ионами. Ось ординат характеризует энтальпию системы H , ось абсцисс — реакционный путь, приблизительно соответствующий времени, отсчитанному от начального момента, когда частицы не взаимодействуют. Уменьшение реакционной способности при переходе от I^+ к Cl^+ обуславливает увеличение энергии активации E в процессе



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, характеризующее термодинамику процесса, не зависит от энергии активации, определяющей кинетику процесса.

Естественно, что превращение активированного комплекса в продукты реакции во всех случаях является экзотермическим процессом.

Значение энергии активации легко определить на основании уравнения (2.47) по тангенсу угла наклона прямой $\ln k - T^{-1}$, равному $-E/R$. Для подавляющего большинства процессов энергия активации 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 может составлять даже несколько кДж/моль, а для взаимодействия ионов близка к нулю.

Энергия активации некоторых реакций приведены в табл. 2.6. Следует

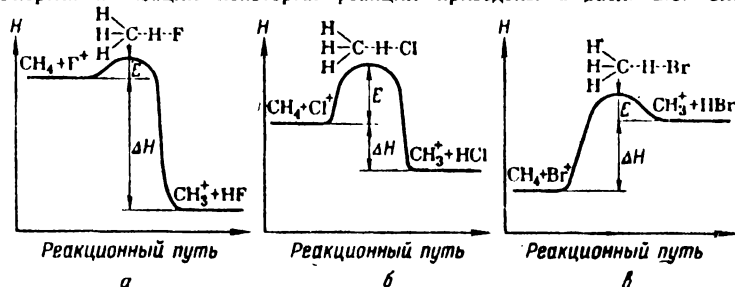


Рис. 2.15. Схема протекания процессов $CH_4(r) + X^+(r) \longrightarrow CH_3^+(r) + HX(r)$; $X = F$ (а), Cl (б), Br (в)

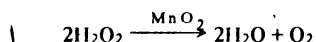
Таблица 2.6. Энергия активации некоторых реакций

Реакция	E , кДж	Реакция	E , кДж
$\text{CH}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H} \cdot$	42	$2\text{H} \cdot \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	184
$\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$	335	$2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$	326
$\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$	190	$2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$	111

отметить, что хотя скорость реакции сильно зависит от температуры, однако с увеличением скорости прямой реакции растет и скорость обратной реакции, поэтому константа равновесия в отличие от констант скоростей $k_{\text{пр}}$ и $k_{\text{обр}}$ [см. уравнение (2.44)] меняется сравнительно мало. Колебание величины энергии активации для различных реакций в не очень больших пределах означает и сравнительно небольшое варьирование температурного коэффициента скоростей реакций, что отвечает правилу Вант-Гоффа. Из уравнения (2.48) следует также, что чем больше энергия активации, тем значительнее влияние температуры на скорость реакции. С другой стороны, малое изменение энергии активации вызывает сильное изменение скорости процесса.

5.4. КАТАЛИЗ

1. Основные понятия. Вещество, которое увеличивает скорость реакции, само оставаясь по окончании реакции химически неизменным, называется *катализатором**. Например, добавление в качестве катализатора небольшого количества диоксида марганца MnO_2 к пероксиду водорода H_2O_2 вызывает его бурное разложение:

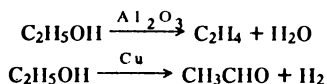


Катализатором может служить один из продуктов реакции (*автокатализ*). Огромное практическое значение катализаторов обусловлено возможностью быстро, без затраты энергии получать в больших количествах разнообразные вещества.

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, различают *гомогенный* и *гетерогенный катализ*. При гетерогенном катализе ускорение процесса обычно связано с каталитическим действием поверхности твердого тела (катализатора). В качестве катализатора при гетерогенном катализе часто применяют переходные металлы и их оксиды. 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

* Термин «катализ» ввел шведский химик Берцелиус (1836 г.).

350–360° С происходит дегидратация этанола, а в присутствии меди при 200–250° С – его дегидрирование:



В отсутствие катализатора обе реакции протекают параллельно.

Катализатор не влияет на истинное химическое равновесие, т. е. не меняет константу равновесия и равновесные концентрации. В равной степени он ускоряет и прямую, и обратную реакции. Если повышение температуры не только увеличивает скорость процесса, но и смещает равновесие, 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 ослабляют или вообще прекращают. Вещества, усиливающие действие катализаторов, 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 .

Некоторые вещества в очень малых количествах способны снижать или даже полностью подавлять активность катализаторов (отравление катализаторов). Это так называемые *каталитические яды*. Например, кислород и его соединения, вызывают обратимое отравление железного катализатора при синтезе NH_3 ; активность этого катализатора восстанавливается под действием тщательно очищенной свежей смеси азота и водорода. Сера и ее соединения вызывают необратимое отравление катализатора при синтезе NH_3 ; восстановить его активность действием свежей смеси $\text{N}_2 + \text{H}_2$ не удается.

Активность катализатора очень зависит от методики его приготовления. Чем более пористой, неустойчивой и большой получается поверхность катализатора, тем выше его активность. При низкотемпературном режиме приготовления катализатора его частицы не могут перегруппировываться в устойчивые формы и катализатор получается высокоактивным.

2. Элементы теории катализа. Действие катализатора основано на том, 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 термодинамическое 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, непосредствен-

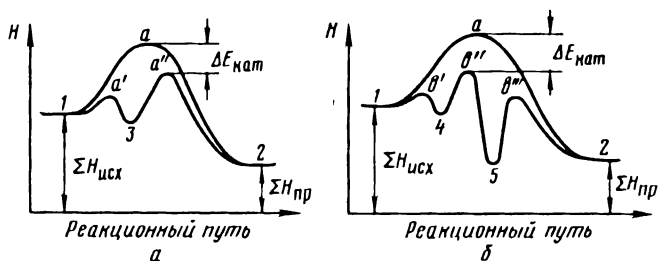


Рис. 2.16. Влияние катализатора на протекание реакции при гомогенном (а) и гетерогенном (б) катализе:

1 – исходные вещества; 2 – конечные продукты; 3 – промежуточное соединение; 4 – адсорбированные исходные вещества; 5 – адсорбированные продукты реакции; a' – активный комплекс, состоящий из катализатора и одного из реагентов; a'' – активный комплекс, состоящий из промежуточного соединения и другого реагента; b' – активные молекулы исходных веществ; b'' – активный комплекс; b''' – десорбированные продукты

венно определить эти соединения удастся лишь в редких случаях (например, путем спектрального анализа). Действие катализатора в основном объясняется тем, что он, меняя механизм процесса, снижает энергию активации.

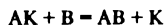
На рис. 2.16 схематически показано изменение энергии реакционной системы при бескаталитическом и каталитическом путях реакции. Снижение энергии активации в присутствии катализаторов $\Delta E_{\text{кат}}$ тем значительнее, чем активнее катализатор. Так, энергия активации реакции $2\text{HI} = \text{H}_2 + \text{I}_2$ снижается при введении в систему золота со 184 до 105 кДж, а в присутствии более активного катализатора – платины – до 69 кДж.

Разберем механизм действия катализаторов.

Установлено, что в условиях гомогенных реакций катализатор образует в той же фазе промежуточные реакционноспособные продукты. Гомогенная реакция, медленно протекающая в отсутствие катализатора



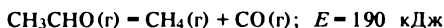
с участием катализатора К происходит в две быстро протекающие стадии



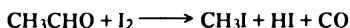
В результате этих стадий последовательно образуются частицы промежуточного соединения АК (затем активный комплекс АВК) и конечные продукты с регенерацией катализатора. Примером такого катализа может служить реакция разложения уксусного

альдегида в газовой фазе, ускоряемая в присутствии паров иода:

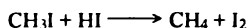
без катализатора



с участием катализатора



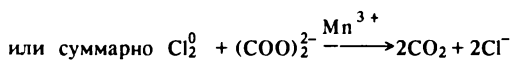
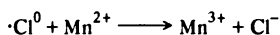
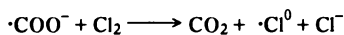
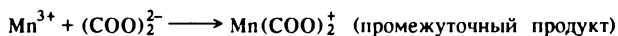
$$\Delta E_{\text{кат}} = 54 \text{ кДж}$$



При введении катализатора реакция ускоряется в 10^5 раз.

Величина $\Delta E_{\text{кат}}$ — это разность между энтальпией образования активированного комплекса, содержащего катализатор (точка a'' , см. рис. 2.16а), и энтальпией образования активированного комплекса, в состав которого входят только исходные вещества (точка a).

Катализ окислительно-восстановительных реакций, катализируемых ионами d -элементов, осуществляется за счет попеременного окисления и восстановления иона d -элемента. Например, при окислении оксалат-ионов $(\text{COO})_2^{2-}$ хлором в присутствии Mn^{2+} , который окисляется хлором до Mn^{3+} и далее служит катализатором, происходят реакции:



Более сложен механизм гетерогенного катализа. В этом случае существенную роль играет поглощение поверхностью катализатора реагирующих частиц. Процесс протекает также в несколько стадий. Начальными стадиями являются диффузия частиц исходных реагентов к катализатору и адсорбция (поглощение) частиц его поверхностью (*активированная адсорбция*). Последний процесс вызывает сближение реагирующих молекул и повышение их химической активности, при этом под влиянием силового поля поверхностных атомов катализатора изменяется электронная структура молекул и, как следствие, понижается активационный барьер. Далее на катализаторе осуществляется химическое взаимодействие и продукты в результате диффузии переходят с поверхности катализатора в объем реакционной системы.

Наиболее медленная из указанных стадий определяет скорость процесса в целом.

Путь протекания гетерогенного каталитического процесса схематически изображен на рис. 2.166.

Адсорбция на катализаторе исходных веществ, протекание которой требует энергии активации, отвечающей возрастанию энтальпии на участке $1-a$, приводит к энергетическому уровню 4. На катализаторе образуется активный комплекс (процесс $4-a''$). Затем образуются продукты реакции (процесс $a''-5$), 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.

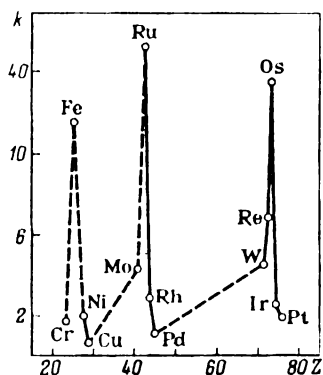
Процесс формирования промежуточных поверхностных соединений происходит на активных участках катализатора (*активные центры*). Активные центры составляют весьма небольшую долю всей поверхности катализатора. Это подтверждается действием каталитических ядов, блокирующих активные центры: ничтожное количество их уменьшает активность катализатора или «выводит из строя» большие его массы. Путем дозировки каталитического яда и измерения снижения каталитической активности можно даже определить число активных центров на поверхности катализатора.

Для увеличения поверхности катализатора, и тем самым, числа активных центров его тонко измельчают. Чтобы частицы катализатора не уносились потоком реагентов и не создавали большого сопротивления прохождению газообразной реакционной смеси, его наносят (осаждают) на инертный носитель с развитой поверхностью (силикагель, асбест, пемза и т. д.).

Активность катализаторов обуславливается не только наличием активных центров, но и их числом и характером расположения. Чем больше геометрическое соответствие между расположением атомов в молекулах исходных веществ и расположением активных центров на поверхности катализатора, тем активнее катализатор. Геометрическое соответствие проявляется в близости значений межатомных расстояний в кристаллической решетке катализатора и молекулах реагентов, а также в сходном расположении атомов в решетке и в молекулах, что обеспечивает интенсивное взаимодействие реагента с катализатором. 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. Еди-

Рис. 2.17. Характер изменения каталитической активности k в ряду некоторых d -элементов (для процесса разложения аммиака при 800°C и 101 кПа). Z — порядковый номер элемента

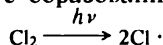


ной теории катализа, а поэтому и критерия подбора гетерогенных катализаторов, еще не разработано. Все же в представлениях о механизме катализа достигнуты большие успехи, позволившие выдвинуть некоторые общие принципы выбора катализаторов для различных типов реакций. Так, во многих случаях определяющим фактором в подборе катализаторов является положение элементов в периодической системе Д. И. Менделеева. На рис. 2.17 представлены результаты изучения относительной каталитической активности металлов четвертого — шестого периодов в реакции разложения аммиака. Представленный график показывает периодичность изменения каталитических свойств с максимумами активности у железа и его аналогов у рутения и осмия.

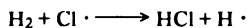
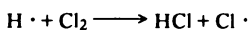
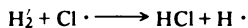
5.5. ЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ

Среди химических процессов очень распространены цепные реакции. Эти реакции вызываются свободными радикалами, под действием которых неактивные молекулы превращаются в активные. Теория цепных реакций создана трудами акад. Н. Н. Семёнова, Хиншельвуда (Англия) и других ученых.

Различают два типа цепных реакций — протекающие с *неразветвленными* и с *разветвленными* цепями. Примером реакции первого типа служит фотохимический синтез хлороводорода. Формирование цепи начинается с образования радикалов*:

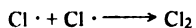
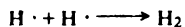


Развитие цепи представляет собой чередующиеся процессы:



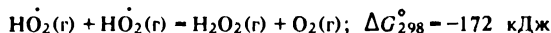
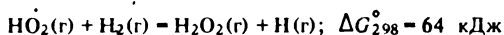
* Под действием кванта света диссоциируют молекулы хлора, а не водорода (энергия диссоциации Cl_2 и H_2 составляет соответственно 243 и 436 кДж/моль).

Обрыв цепи происходит в результате реакции рекомбинации:



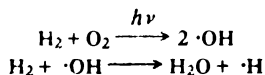
Обобщим этот пример. Пусть за счет внешней энергии (свет, электрический разряд, нагревание, α -, β - или γ -излучение, электронный удар) образуются свободные радикалы или атомы, обладающие ненасыщенными валентностями. Они взаимодействуют с исходными молекулами, причем в каждом процессе на стадии развития 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 приведенном примере каждый поглощенный квант света вызывает образование до 100000 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 захват их стенкой реакционного сосуда, взаимодействие радикала с примесями (если они не служат источником свободных радикалов), а также образование малоактивного радикала (обрыв в объеме).

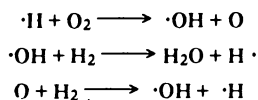
Скорость цепной реакции очень чувствительна к наличию посторонних частиц и к форме сосуда. Так, при содержании в смеси хлора с водородом долей процента кислорода длина цепи уменьшается в сотни раз. Атом H, легко реагируя с O₂, образует малоактивный радикал HO₂^{*}, не способный вступать в реакцию с H₂, приводящую к регенерации атома водорода, $\Delta G^\circ > 0$, а радикалы HO₂ могут взаимодействовать между собой:



Примерами процессов с неразветвленными цепями служат также реакции хлорирования углеводородов, в частности, метана, разложения органических соединений, например уксусного альдегида, 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 свободного радикала. Один из них продолжает цепь, а другой — начинают новую. Примером процессов этого типа является взаимодействие водорода с кислородом, которое при определенных условиях протекает так:





Образующиеся радикалы $\cdot\text{H}$ и $\cdot\text{OH}$ обеспечивают развитие неразветвленной цепи, а атом кислорода, обладающий двумя свободными валентностями, образует два добавочных радикала, вызывающих разветвление цепи — 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, если темп разветвления опережает темп обрыва, скорость процесса бурно увеличивается.

Скорость разветвления цепи определяется числом столкновений реакционноспособных частиц с молекулами исходного вещества, т. е. пропорциональна концентрации вещества и объему сосуда. Общая скорость стадии обрыва цепи складывается из скорости этого процесса с участием частиц примесей (она пропорциональна концентрации последних) и скорости обрыва реакции вследствие соударений частиц со стенками (пропорциональна поверхности сосуда). Из этого следует, что при некоторых предельных (критических) условиях (давление, температура и др.) возможен внезапный переход от медленного течения процесса к взрыву. Чем меньше скорость разветвления цепи, тем менее резок этот переход. Для предотвращения взрывоподобного сгорания моторных топлив в них вводят антидетонаторы — тетраэтилсвинец и другие вещества. Они взаимодействуют с активными частицами (атомами и радикалами), в результате чего усиливается обрыв цепей и процесс сгорания топлива протекает спокойно.

ГЛАВА 6

РАСТВОРЫ

6.1. ОБЩЕЕ ПОНЯТИЕ О РАСТВОРАХ И СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ СОСТАВА РАСТВОРОВ

Если привести в соприкосновение два или несколько веществ, то можно получить новые соединения, либо неоднородную смесь, которую можно вновь разделить на исходные составные части с

помощью механических или простых физических методов, либо, наконец, однородную систему. В первом случае протекает химическая реакция, во втором — механический процесс, причем образование смеси определяется лишь усилиями, приложенными при перемешивании. Третий же случай — процесс образования раствора — является промежуточным между химическим и механическими процессами. *Растворами* называют гомогенные однородные системы, состоящие из двух и более компонентов, состав которых можно изменять в определенных пределах без нарушения однородности. Благодаря отсутствию у растворов 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 изучению растворов принадлежат М. В. Ломоносову. Им же была намечена программа исследования растворов, сохранившая актуальность и до настоящего времени.

Различают растворы *истинные* и *коллоидные* (точнее коллоидные системы). При образовании истинных растворов соединения распадаются на частицы размером 10^{-7} – 10^{-8} см, т. е. растворенное вещество находится в растворителе в виде атомов, молекул или ионов. Коллоидные растворы относятся к дисперсным* системам — гетерогенным системам, в которых частицы одного вещества (дисперсная фаза) равномерно распределены в другом (дисперсионная среда). Размер частиц в дисперсных системах лежит в пределах от 10^{-7} см до 10^{-3} см (и даже более). Коллоидные растворы — это высокодисперсные ультрамикрогетерогенные системы (радиус частиц 10^{-7} – 10^{-5} см). Большое распространение в природе, технике и быту имеют микрогетерогенные системы (размер частиц 10^{-5} – 10^{-3} см) и грубодисперсные системы (размер частиц более 10^{-3} см). В зависимости от агрегатного состояния дисперсной фазы и дисперсионной среды эти системы существуют в виде суспензий (твердые частицы в жидкостях, например взвесь частиц глины в воде), эмульсий (в жидкости частицы другой нерастворимой жидкости, например молоко), аэрозолей (твердые или жидкие частицы в газе, например дым и туман). Дисперсные системы представляют собой объект изучения коллоидной химии.

Растворы бывают газообразными (газовые смеси), жидкими и твердыми. 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 в них создаются весьма благоприятные условия для перемещения молекул и тесного их сближения, необходимого для химического взаимодействия.

Растворы состоят из растворителя и растворенного вещества (веществ). Эти понятия условны. Если одним из составляющих

* Слово «дисперсный» происходит от латинского *dispergere* — рас-сеивать, раздроблять.

растворов веществ является жидкость, а другими – газы или твердые вещества, то растворителем обычно считают жидкость. В других случаях растворителем считают тот компонент, которого больше.

Наряду с температурой и давлением основным параметром состояния раствора является концентрация в нем растворенного вещества.

Концентрация – это отношение массы растворенного вещества к объему раствора (*массовая концентрация*) или отношение количества вещества к объему раствора (*молярная концентрация*). Единицами этих концентраций служат соответственно г/л и моль/л. В аналитической практике используются также *нормальная*, или *эквивалентная концентрация*, равная отношению количества эквивалента вещества к объему раствора. Единицей этой концентрации является моль/л.

Молярную и нормальную концентрации обычно обозначают символами соответственно M и n , и записывают, например, так: 0,1 M (т. е. 0,1 моль/л) и 0,1 n . (т. е. 0,1 моль/л). Для таких величин приняты названия соответственно *молярность раствора* и *нормальность раствора*.

Концентрация – это один из способов выражения состава раствора. Кроме того состав раствора выражают через безразмерные относительные величины – *доли*. *Объемная доля* – отношение объема растворенного вещества к объему раствора; *массовая доля* – отношение массы растворенного вещества к объему раствора; *молярная доля* – отношение количества растворенного вещества (число молей) к суммарному количеству всех компонентов раствора. Эти величины выражают в долях единицы или в процентах.

Существуют и другие способы выражения состава раствора. В частности, концентрацию вещества в растворах, используемых для титрования, часто представляют с помощью *титра* – число грамм растворенного вещества в 1 мл раствора. В термодинамике часто используют молярную концентрацию и молярность раствора. *Молярная концентрация* – это число моль растворенного вещества, приходящееся на 1 кг растворителя; безразмерная величина, численно равная молярной концентрации, называется *молярностью* раствора, ее обозначают символом m .

6.2. ОБРАЗОВАНИЕ РАСТВОРОВ

1. Термодинамические факторы процесса растворения. Идеальные растворы. В результате изменения структуры веществ при переходе их из индивидуального состояния в раствор, а также в результате происходящих взаимодействий изменяются свойства системы. На это указывают, в частности, тепловые ΔH и объемные ΔV эффекты растворения. Так, объем раствора, об-

разующегося при смешении 1 л этилового спирта с 1 л воды, оказывается равным не 2 л, а 1,93 л (25 °С). В данном случае уменьшение объема (на 3,5%) обусловлено в основном возникновением 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 термодинамическим уравнением $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ энтропия системы возрастает, т. е. $\Delta S > 0$. Если же растворение является экзотермическим процессом ($\Delta H < 0$), то в соответствии с приведенным выше уравнением возможны два варианта: $\Delta S > 0$ и $\Delta S < 0$. Первый вероятнее, но часто реализуется и второй, так как в силу специфичности взаимодействия в растворе 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 процесса растворения можно рассматривать как сумму теплот соответствующего фазового перехода (ф. п.) растворяемого вещества и сольватации:

$$\Delta H_p = \Delta H_{\text{ф.п.}} + \Delta H_{\text{сольв.}} \quad (2.51)$$

Аналогично изменение энтропии при растворении равно:

$$\Delta S_p = \Delta S_{\text{ф.п.}} + \Delta S_{\text{сольв.}} \quad (2.52)$$

Для частного случая растворения кристаллических веществ в жидкостях первое слагаемое в этих уравнениях соответствует процессу разрушения 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 (сумма $\Delta H_{\text{ф.п.}}$ и $\Delta H_{\text{сольв.}}$), может иметь различный знак. Сольватация означает упорядочение состояния системы (происходит ориентация частиц), следовательно, $\Delta S_{\text{сольв.}} < 0$. По абсолютной величине $\Delta S_{\text{сольв.}}$ обычно невелико, поэтому растворение, как правило, сопровождается возрастанием энтропии.

При смешении жидкостей, молекулы которых неполярны и сходны между собой по структуре и химическим связям, тепловые и объемные изменения очень малы. Например, для процесса образования раствора толуола и бензола $\Delta H \approx 0$ и $\Delta V \approx 0$. Если при образовании раствора двух жидкостей происходит лишь хаотическое распределение частиц без межчастичного взаимодействия, то теплота смешения равна нулю, а энтропия меняется лишь в результате изменения концентрации компонентов.

Смеси, процесс образования которых не сопровождается тепловыми и объемными эффектами, т. е. $\Delta H = 0$ и $\Delta V = 0$, назы-

ваются *идеальными растворами*. Иногда для выражения этой особенности идеальных растворов говорят, что для них энтальпия и объем аддитивны. (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 близким к нулю и для растворов, далеких от идеальности.) Понятие об идеальном растворе – воображаемое; 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 его концентрацией. По некоторым свойствам к идеальным растворам близки бесконечно разбавленные растворы, в которых можно пренебречь взаимодействием частиц 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

$$\Delta H_p = \Delta H_{ф.п.} \text{ и } \Delta V_p = \Delta V_{ф.п.}$$

Так, при растворении твердого нафталина в жидком бензоле

$$\Delta H_p \approx \Delta H_{пл} \text{ и } \Delta V_p \approx \Delta V_{пл},$$

т. е. наблюдаются эффекты, близкие к тем, которые отвечают плавлению нафталина – переходу в состояние жидкости (переохлажденной, если температура раствора ниже т. пл. нафталина).

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*, т. е. в раствор может переходить еще некоторое количество вещества. 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 вещества в котором выше концентрации вещества в насыщенном растворе (при данных температуре и давлении). Пересыщенные растворы можно приготовить осторожным и медлен-

ным охлаждением насыщенных при высокой температуре растворов, например, солей $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 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. Таким образом, система переходит в состояние истинного равновесия, что сопровождается убылью энергии Гиббса.

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.

$$c_1/c_2 = K. \quad (2.53)$$

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
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (глюкоза)	200	CaCO_3	0,0013
NaCl	36	AgI	0,00000013
H_3BO_3	5		

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
$\text{NH}_3(\text{ж})$	64,5	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$	0,20
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	33,01	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	0,05
(этиленгликоль)			
CH_3OH	14,97	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	0,00016
CH_3COCH_3	1,302	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	0,00012

Константа равновесия K в данном случае называется *коэффициентом распределения*, а соотношение (2.53) представляет собой *закон распределения**. Соотношение (2.53) можно рассматривать как пример применения уравнения (2.28). На законе распределения основана широко применяемая в промышленности экстракция – процесс извлечения вещества из раствора в слой другой, не смешивающейся с раствором жидкости (экстрагента).

Растворимость определяется тремя факторами: природой вещества, его агрегатным состоянием и внешними условиями (температурой, давлением и др.).

3. Некоторые закономерности растворимости веществ различной природы. До настоящего времени нет теории, с помощью которой можно предсказывать и вычислять растворимость. Это объясняется сложностью взаимодействия частиц в растворе, а также отсутствием общей теории жидкого состояния. Тем не менее многие наблюдаемые зависимости, связанные с растворимостью, можно объяснить.

Известно, что силы, действующие между ковалентными молекулами, обычно неспецифичны 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 существенно не отличается от энергии взаимодействия между частицами А и А или частицами В и В. Поэтому различные жидкие вещества с ковалентной связью в молекулах обычно неограниченно растворяются друг в друге. По этой же причине молекулярные кристаллы также 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 будут связываться между собой и растворимость А в В понизится. Это часто наблюдается при значительной полярности одного из компонентов раствора, например, полярный хлороводород мало растворим 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 к

* Уравнение (2.53) справедливо при условии одинакового молекулярного состава растворенного вещества в обеих фазах (должны отсутствовать как диссоциация, так и ассоциация молекул).

молекулам воды меньше, чем притяжение молекул воды друг к другу.

Очень высокая растворимость веществ часто 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 не растворимый в воде AgCl хорошо растворим в жидком аммиаке).

Растворимость солей в воде определяется разностью между энергией кристаллической решетки соли и энергией гидратации ионов. Это малая разность двух больших величин пока не может быть рассчитана 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 (например, для малополярных газов) растворимость обычно закономерно уменьшается с увеличением эндотермичности теплового эффекта процесса растворения (рис. 2.18).

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 в порядке возрастания энергии межмолекулярного взаимодействия в них. Максимум отвечает такому растворителю, взаимодействие молекул которого близко к взаимодействию молекул растворенного вещества. Это правило иллюстрирует рис. 2.19 (иногда создается впечатление несправедливости правила Семенченко, когда экспериментально удается получить только часть кривой, аналогичной представленной на рис. 2.19).

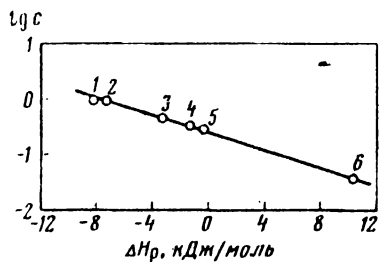


Рис. 2.18. Взаимосвязь между теплотой растворения ΔH_p и растворимостью газов с в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ при 25°C : 1 — He; 2 — Ne; 3 — N_2 ; 4 — CO; 5 — Ar; 6 — CO_2

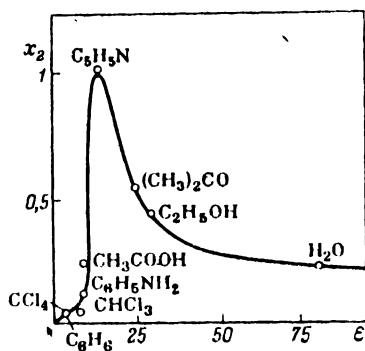


Рис. 2.19. Зависимость растворимости резорцина от диэлектрической проницаемости растворителя при 30° С

x_2 — мольная доля резорцина; на кривой у каждой экспериментальной точки указана химическая формула растворителя

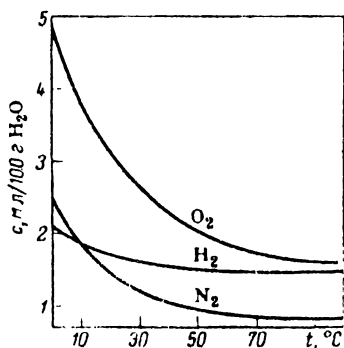


Рис. 2.20. Зависимость растворимости некоторых газов в воде при 101 кПа от температуры

Правило Семенченко не является строгим. При условии химического взаимодействия между компонентами растворимость резко увеличивается (экспериментальные точки оказываются над кривой, аналогичной на рис. 2.19).

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 влияния T и p определяется соответственно знаком теплового и объемного эффектов процесса растворения ΔH_p и ΔV_p , а степень этого влияния — абсолютным значением этих эффектов.

Растворимость газов в жидкостях. Растворение газов почти всегда сопровождается выделением теплоты (вследствие сольватации их молекул). Поэтому согласно принципу Ле Шателье при повышении температуры растворимость газов понижается (рис. 2.20). 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 объем системы уменьшается, $\Delta V < 0$, то рост давления способствует увеличению 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. Например, в воде растворяется столько же кислорода из воздуха, сколько бы его растворялось при контакте 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 в отсутствие химического взаимодействия между молекулами растворяемого газа и растворителем. В области низких и умеренных давлений растворимость газов всегда растет с повышением давления (рис. 2.21а). При очень высоких давлениях растворимость может достигнуть максимума (рис. 2.21б). Это обусловлено тем, что изменение объема жидкости в результате растворения в ней газа при очень высоких давлениях становится соизмеримым с объемом растворенного газа.

Применительно к процессу растворения газа при небольших давлениях закон Генри можно сформулировать 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, в) практически полная нерастворимость.

Ограниченная растворимость жидкостей наблюдается, например, в системе вода – анилин (рис. 2.22). Кривая на рис. 2.22 разделяет области существования гомогенных и гетерогенных систем. Заштрихованная площадь – это область существования гетерогенной системы, т. е. расслаивания жидкой системы. Так, 50%-ная смесь анилин – вода при 160 °С рассла-

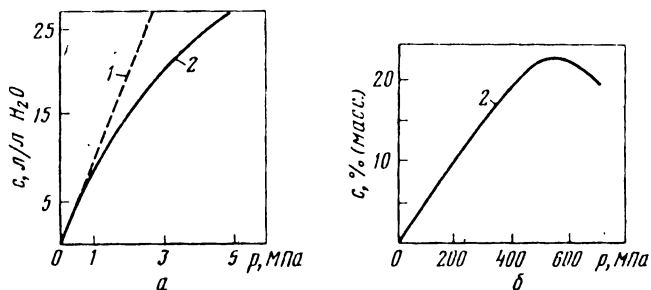


Рис. 2.21. Зависимость растворимости CO_2 в воде при 15° С (а) и N_2 в жидком диоксиде серы при 25° С (б) от давления:

1 – по закону Генри; 2 – экспериментальные данные

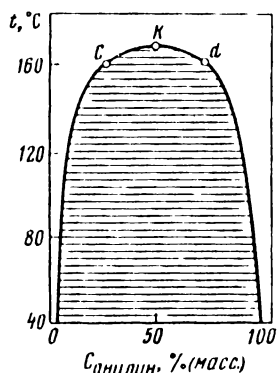


Рис. 2.22. Зависимость взаимной растворимости анилина и воды от температуры

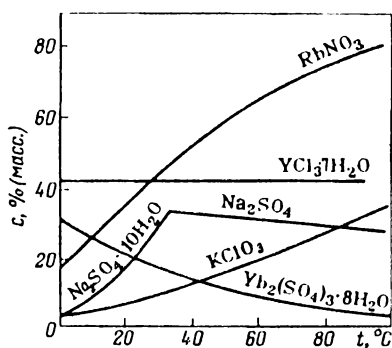


Рис. 2.23. Зависимость растворимости в воде некоторых солей от температуры

ивается на два взаимно насыщенных раствора (точки c и d на кривой отвечают соответственно концентрации насыщенного раствора анилина в воде и воды в анилине при 160°C). Температура, соответствующая точке K , — критическая температура растворения.

Это та температура, начиная с которой имеет место неограниченная 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 объемные эффекты растворения невелики.

Растворимость твердых веществ в жидкостях. На растворимости твердых веществ давление значительно не сказывается (так как $\Delta V_p \approx 0$). Влияние становится ощутимым лишь при очень высоких давлениях. Например, лишь при давлении порядка 10^9 Па растворимость нитрата аммония в воде снижается ($\Delta V_p > 0$) почти вдвое.

Температура влияет на растворимость твердых веществ по-разному, что определяется, как сказано выше, знаком и величиной теплового эффекта растворения. Температурную зависимость растворимости твердых веществ часто выражают графически в виде кривых растворимости (рис. 2.23). Растворимость нитрата рубидия RbNO_3 и хлората калия KClO_3 при нагревании от 0 до 100°C увеличивается в несколько раз (процесс растворения протекает с поглощением теплоты). Для кристаллогидрата сульфата иттербия $\text{Yb}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ теплота гидратации преобладает над теплотой разрушения кристаллической решетки и процесс растворения экзотермичен, поэтому растворимость

этого соединения с повышением температуры снижается. Растворимость кристаллогидрата хлорида литрия $\text{YCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ практически не зависит от температуры, что связано с почти нулевым тепловым эффектом его растворения. На кривой растворимости сульфата натрия имеется излом, соответствующий $32,4^\circ\text{C}$. До этой температуры насыщенный раствор находится в равновесии с осадком кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, выше ее – с безводной солью. 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°C растворяется $\approx 3 \text{ см}^3$ хлора, а в 1 г насыщенного раствора NaCl растворяется всего $0,3 \text{ см}^3$ хлора (поэтому хлор хранят над водным раствором соли).

Растворимость многих жидкостей понижается в присутствии солей. Например, растворимость фенола в чистой воде больше, чем в солевом растворе. Эффект понижения растворимости в присутствии солей называется *высаливанием*. Одной из причин высаливания может быть сольватация солей, вызывающая уменьшение числа свободных молекул растворителя, а значит, и понижение растворяющей способности жидкости.

На растворимость электролитов очень сильно влияют добавки веществ, содержащих одноименные ионы (см. разд. 6.5.7).

6.3. РАЗБАВЛЕННЫЕ РАСТВОРЫ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

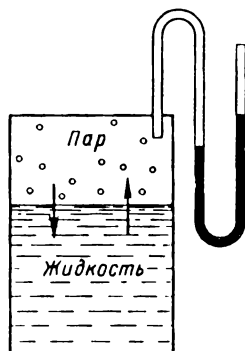
Свойства раствора всегда отличаются от свойств каждого из его компонентов. Это изменение обусловлено, с одной стороны, взаимодействием между компонентами и, с другой стороны, уменьшением концентрации молекул каждого из веществ при распределении в нем другого вещества. Влияние этих факторов усиливается с ростом концентрации растворяемого вещества, их количественный учет очень сложен.

Общие закономерности, характерные для процесса растворения и растворов, изучают на примере очень разбавленных растворов, при образовании которых тепловой и объемный эффекты пренебрежимо малы, т. е. $\Delta H \approx 0$ и $\Delta V \approx 0$. В таких растворах частицы растворенного вещества находятся на большом расстоянии друг от друга и их взаимное влияние очень незначительно, а растворитель практически не меняет своих свойств. Разбавленные растворы приближаются к идеальным,

Рис. 2.24. Схема измерения давления насыщенного пара

свойства таких растворов описываются более простыми уравнениями.

При рассмотрении разбавленных растворов в данном разделе примем, что при изменении температуры из раствора выделяется (испаряется или кристаллизуется) только один компонент (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. 2.24). Эндотермический процесс испарения обратим: одновременно 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 невозможен). При образовании раствора концентрация жидкости-растворителя уменьшается, его молярная доля x_1 становится меньше единицы; это вызывает нарушение равновесия жидкость – пар. В соответствии с принципом Ле Шателье начинает протекать процесс, стремящийся ослабить влияние воздействия, т. е. происходит конденсация пара. Это означает снижение давления пара. Таким образом, можно заключить, что давление пара над раствором p_1 меньше, чем над чистым растворителем p_1^0 .

Понижение давления над раствором тем значительнее, чем больше вещества содержится в растворе или чем меньше молярная доля растворителя в растворе, т. е. давление насыщенного пара растворителя над раствором p_1 пропорционально молярной доле растворителя x_1 :

$$p_1 = Kx_1. \quad (2.54)$$

Физический смысл коэффициента пропорциональности K в этом уравнении можно показать путем следующих рассуждений. В пределе, когда $x_1 = 1$, т. е. растворенного вещества нет,

* Нелетучим можно считать вещество, температура кипения которого примерно на 150°C или более отличается от температуры кипения растворителя.

$p_1 = p_1^0$, т. е. $K = p_1^0$. Следовательно, это уравнение может быть записано так:

$$p_1 = p_1^0 x_1, \quad (2.55)$$

т. е. давление насыщенного пара растворителя над раствором равно произведению его давления над чистым растворителем на мольную долю растворителя (*первый закон Рауля*, 1887 г.).

Уравнению (2.55) можно придать несколько иной вид. Так как $x_1 = 1 - x_2$ (где x_2 — мольная доля растворенного вещества), то

$$p_1 = p_1^0(1 - x_2) = p_1^0 - p_1^0 x_2 \quad \text{или} \quad p_1^0 - p_1 = p_1^0 x_2$$

Разделив последнее равенство на p_1^0 , получим

$$(p_1^0 - p_1)/p_1^0 = x_2. \quad (2.56)$$

Следовательно, относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества (другая формулировка первого закона Рауля, строго применимого для идеальных растворов неэлектролитов).

2. Температуры кипения и отвердевания растворов. В прямой зависимости от давления насыщенного пара над раствором нелетучего вещества находится температура кипения раствора.

Температурой кипения жидкости является температура, при которой давление ее насыщенного пара равно 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 кипения 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 раствора, чем у чистого растворителя (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 кристалла твердой фазы — кристаллического растворителя (выделение в виде кристаллов даже малого количества растворителя приведет к уменьшению мольной доли растворителя в растворе).

Здесь употреблен термин «отвердевание» в смысле «начало замерзания» вместо часто применяемого в подобном изложении термина «замерзание». Замерзание означает полное затвердевание раствора, которое достигается при гораздо более низкой температуре, чем начало замерзания.

Так как для разбавленных растворов понижение давления пара растворителя пропорционально концентрации, то и повышение температуры кипения и понижение температуры отвердевания разбавленных растворов пропорциональны концентрации растворенного вещества. В выражении данной зависимости (в отличие от закона Рауля) концентрацию принято указывать через моляльность m . Таким образом,

$$\Delta T_{\text{кип}} = E m, \quad (2.57)$$

$$\Delta T_{\text{отв}} = K m. \quad (2.58)$$

Коэффициенты пропорциональности E и K называются соответственно *эбулиоскопической* и *криоскопической постоянной*. Для определения этих постоянных использовать тот же прием, который позволяет выяснить 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 при моляльности $m = 1$ раствор столь далек от большого разбавления (в одномоляльном растворе 342 г тростникового сахара приходится на 1 л воды!), что соотношения (2.57) и (2.58) становятся несправедливыми. Чтобы найти численные значения E и K , результаты измерения температуры кипения и начала замерзания очень разбавленных растворов следует экстраполировать на концентрацию растворенного вещества, равную 1 моль/кг H_2O . Таким образом, E и K являются экстраполяционными постоянными.

Постоянные E и K не зависят от природы растворенного вещества, а характеризуют лишь растворитель*. Значения постоянных E и K для некоторых растворителей приведены в табл. 2.9.

Поскольку $\Delta T_{\text{кип}}$ и $\Delta T_{\text{отв}}$ изменяются пропорционально числу молей растворенного вещества, а каждый моль содержит одина-

Таблица 2.9. Эбулиоскопические E и криоскопические K постоянные некоторых растворителей

Растворитель	E	K	Растворитель	E	K
Вода	0,516	1,86	Уксусная кислота	3,1	3,9
Бензол	2,57	5,12	Нитробензол	5,27	6,9

* Можно показать, что

$$E = \frac{R(T_{\text{кип}}^{\circ})_1^2}{1000(\Delta H_{\text{пар}}^{\circ})_1/M_1} \quad \text{и} \quad K = \frac{R(T_{\text{отв}}^{\circ})_1^2}{1000(\Delta H_{\text{отв}}^{\circ})_1/M_1}$$

где M_1 — молярная масса растворителя; величины с индексом $^{\circ}$ соответствуют $p = 101$ кПа. Таким образом, в эти уравнения входят только характеристики растворителя.

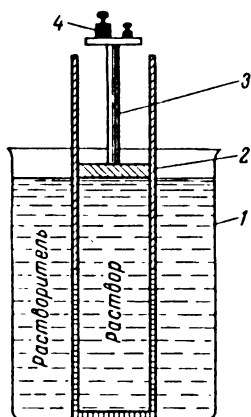


Рис. 2.25. Схема опыта, поясняющего осмотическое давление:

1 – сосуд с растворителем; 2 – сосуд с раствором; 3 – поршень; 4 – груз

ковое число молекул ($6,022 \cdot 10^{23}$), то эти характеристики раствора зависят только от числа частиц растворенного вещества. Отсюда следует, что повышение температуры кипения и понижение температуры отвердевания раствора пропорциональны числу частиц растворенного вещества и не зависят от его природы (*второй закон Рауля*).

3. Осмотическое давление. Представим себе, что в сосуд 1 (рис. 2.25) с чистым растворителем опущен цилиндр 2 с раствором. Нижняя половина цилиндра изготовлена из материала, проницаемого для растворителя, но не пропускающего частицы растворенного вещества (полупроницаемая перегородка)*. В цилиндре перемещается поршень 3. Таким образом, имеется неравновесная система: молярная доля растворителя в сосуде 1 $x=1$, в растворе $x<1$. Поэтому в системе начнется самопроизвольный процесс выравнивания концентраций. Молекулы растворителя переходят в цилиндр с раствором (обратный переход растворенного вещества исключен).

Процесс самопроизвольного перехода растворителя в раствор через полупроницаемую перегородку называют *осмосом*.

В результате осмоса объем жидкости в цилиндре увеличится и поршень 3 поднимется. Чтобы предотвратить возрастание объема раствора и остановить осмос, необходимо оказать внешнее давление на раствор. Внешнее давление вызывает процесс *обратного осмоса* – выход растворителя из раствора. При определенной нагрузке на поршень наступит динамическое равновесие между скоростями обоих процессов.

Гидростатическое избыточное давление, создаваемое раствором, препятствующее диффузии растворителя через полупроницаемую перегородку в раствор, называется *осмотическим давлением*.

Изучение осмотического давления разбавленных растворов показало, что оно не зависит от природы компонентов и возрастает пропорционально молярной концентрации растворенного

* 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 из неглазурованной керамики, поры которой заполнены осадком $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

вещества c и абсолютной температуре, причем коэффициент пропорциональности оказался универсальной константой, численно равной газовой постоянной R . Таким образом,

$$p_{\text{осм}} = cRT \text{ или } p_{\text{осм}}V = nRT \quad (2.59)$$

(во второй формуле концентрация c выражена числом молей n растворенного вещества в единице объема V).

Второе уравнение по форме совпадает с уравнением состояния идеального газа, что позволило голландскому физикохимику Вант-Гоффу (1887 г.) прийти к выводу, что осмотическое давление раствора 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 (*закон 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 молекулярной массы растворенного вещества. Соотношения (2.56) – (2.59) лежат в основе четырех методов определения относительной молекулярной массы, так как она численно равна молярной массе, входящей в эти уравнения.

Уравнение (2.56) можно записать так:

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = \frac{g_2/M_2}{g_1/M_1 + g_2/M_2}, \quad (2.60)$$

где g – масса; M – молекулярная масса; индексы 1 и 2 относятся соответственно к растворителю и растворенному веществу.

Отсюда можно определить молекулярную массу растворенного вещества, зная его навеску и навеску растворителя, молекулярную массу растворителя, и измерив при данной температуре давления насыщенного пара над раствором p_1 и чистого растворителя p_1^0 (последнюю величину можно найти в справочнике).

Выразим согласно определению молярность раствора

$$m = \frac{g_2/M_2}{g_1/1000}$$

и введем это выражение в (2.57) и (2.58), после преобразования получим

$$M_2 = \frac{E g_2 \cdot 1000}{\Delta T_{\text{кип}g_1}} \quad (2.61) \text{ и } M_2 = \frac{K g_2 \cdot 1000}{\Delta T_{\text{отв}g_1}} \quad (2.62)$$

Эти уравнения позволяют определить молекулярную массу вещества по результатам измерения повышения температуры кипения

ния и понижения температуры отвердевания разбавленного раствора этого вещества.

Наконец, молекулярную массу вещества можно определить, измерив осмотическое давление раствора. Расчет проводят по формуле

$$M_2 = g_2 RT / (p_{\text{осм}} V). \quad (2.63)$$

На практике наиболее часто используют криоскопический метод определения молекулярных масс, основанный на зависимости (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

Закономерности, описанные в разд. 6.3, 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 свойства растворов электролитов.

1. Электропроводность растворов. Растворы электролитов обладают способностью проводить электрический ток. Величиной, характерной для данного раствора, является *удельная электропроводность* – электропроводность раствора объемом 1 см³, заключенного между электродами площадью 1 см². Опытным путем обычно определяют не электропроводность, а электрическое сопротивление. Электропроводность является величиной, обратной сопротивлению:

$$\kappa = 1/\rho,$$

где κ – удельная электропроводность; ρ – удельное электрическое сопротивление.

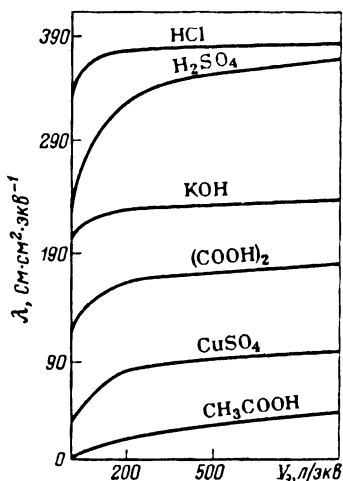
При разбавлении раствора удельная электропроводность уменьшается, так как уменьшается концентрация электролита. Электропроводность раствора, содержащего один моль-эквивалент растворенного вещества, объем которого заключен между двумя параллельно расположенными электродами, отстоящими друг от друга на расстоянии 1 см, называется *эквивалентной электропроводностью*. Очевидно, что эквивалентная электропроводность λ равна

$$\lambda = \kappa V_2, \quad (2.64)$$

где V_2 – объем раствора, содержащего 1 моль-эквивалент растворенного вещества (разбавление раствора).

В отличие от удельной эквивалентная электропроводность

Рис. 2.26. Зависимость эквивалентной электропроводности от разбавления для водных растворов некоторых электролитов при 25° С



возрастает с уменьшением концентрации, стремясь к некоторому пределу (рис. 2.26).

2. Основы теории электролитической диссоциации *. В 1887 г. Вант-Гофф установил, что определенное экспериментально осмотическое давление в растворах электролитов (солей, кислот и оснований) превышает вычисленное по уравнению (2.59). Подобные отклонения измеренных величин от вычисленных по соответствующим уравнениям наблюдаются также для температуры кипения и температуры отвердевания растворов электролитов. По этой причине молекулярная масса, например, NaCl, определенная на основании криоскопических измерений, оказалась примерно равной 30 (действительная величина 58,6). Не зная, как можно объяснить эти отклонения, но стремясь приспособить уравнения, описывающие свойства растворов неэлектролитов, к растворам электролитов, Вант-Гофф ввел поправочный множитель i , названный *изотоническим коэффициентом* **. Подставляя коэффициент i в уравнение для расчета осмотического давления и в выражения законов Рауля, получаем соотношения, пригодные для описания свойств разбавленных растворов всех веществ, в том числе и для растворов солей, кислот и оснований, причем для электролитов $i > 1$:

$$(p_1^0 - p_1)/p_1^0 = ix_2; \Delta T_{\text{кип}} = iEm; \Delta T_{\text{отв}} = iK_m, p_{\text{осм}} = ic_2RT.$$

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 установил, что подобно закономерностям изменения эквивалентной электропроводности растворов солей, кислот и оснований коэффициент i растет при разбавлении раствора.

Отмеченные выше отклонения свойств растворов, определенных экспериментально, от вычисленных нельзя объяснить ничем

* Рассмотренные в данном разделе закономерности строго применимы только к слабым электролитам (см. разд. 6.5.2).

** Растворы с одинаковым осмотическим давлением называют *изотоническими*.

иным, кроме как увеличением числа частиц растворенного вещества, т. е. диссоциацией молекул электролита в растворе на более мелкие частицы.

Установив, что значения коэффициента i , полученные по результатам измерения понижения температуры замерзания раствора, совпадают с рассчитанными на основании данных по электропроводности, т. е. выяснив, что растворы электролитов ведут себя аналогично и при пропускании электрического тока, и в его отсутствие, Аррениус пришел к следующему выводу: диссоциация молекул растворенных электролитов на ионы происходит не под действием тока (как считали в то время), а уже в процессе растворения, 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*). В результате этого процесса в растворе увеличивается число частиц, поэтому коэффициент i принимает значения больше единицы.

Для количественной характеристики соотношения диссоциированных и недиссоциированных молекул электролита при данных условиях пользуются понятием степени электролитической диссоциации (ионизации). *Степень электролитической диссоциации* α равна отношению числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу молекул растворенного вещества. Величина α показывает долю молекул электролита, распавшихся на ионы.

Можно предположить, что эквивалентная электропроводность растворов электролитов пропорциональна степени электролитической диссоциации в растворе:

$$\lambda = K\alpha. \quad (2.65)$$

Из рис. 2.26 следует, что при очень большом разбавлении электролиты полностью распадаются на ионы, т. е. в этих условиях $\alpha = 1$. Таким образом, воспользовавшись приемом, аналогичным приему для нахождения константы уравнения (2.54), приходим к выводу, что коэффициент пропорциональности K равен эквивалентной электропроводности при очень большом (бесконечном) разбавлении λ_∞ , т. е. $K = \lambda_\infty$. Подставляя это значение K в (2.65), получим

$$\alpha = \lambda / \lambda_\infty, \quad (2.66)$$

т. е. степень электролитической диссоциации равна отношению эквивалентной электропроводности при данном разбавлении раствора к эквивалентной электропроводности при бесконечном разбавлении. Удобно определять α также с помощью коэффициента i , который сравнительно легко измеряется эбулиоскопическим или криоскопическим методом.

Рассмотрим раствор, содержащий 1 моль электролита, т. е. N_A молекул (число Авогадро). Если каждая из них распадается

на m ионов, то при степени диссоциации α в растворе число образующихся ионов и число непродиссоциированных молекул составит соответственно:

$$N_A m \alpha \text{ и } N_A - N_A \alpha = N_A (1 - \alpha).$$

Общее число частиц (молекул и ионов) после растворения равно

$$N_A m \alpha + N_A (1 - \alpha).$$

Отношение этого числа к числу молекул растворенного вещества 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

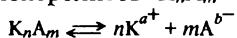
$$\alpha = (i - 1) / (m - 1). \quad (2.67)$$

По степени диссоциации в не очень разбавленных растворах электролиты разделяют на *сильные, слабые и средней силы*. Принято считать сильными электролитами те, для которых $\alpha > 30\%$, слабыми – если $\alpha < 3\%$ и средней силы – если $3\% < \alpha < 30\%$, причем все указанные значения α относятся к децимолярному раствору (0,1 М). Более строгое разделение электролитов на сильные и слабые основано на значениях констант диссоциации, о которых сказано ниже.

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 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 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 [$\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и др.], а также немногие соли [HgCl_2 , CdCl_2 , $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ и др.].

6.5. ИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ОБМЕННЫЕ РЕАКЦИИ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Диссоциация – обратимый процесс*, поэтому для диссоциации веществ в растворе справедливы общие законы равновесия. Так, процесс диссоциации электролитов $K_n A_m$



* Исключение составляет диссоциация некоторых сильных электролитов, в частности галогенидов щелочных металлов. Диссоциация их в водном растворе практически необратима.

можно охарактеризовать константой равновесия:

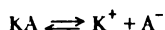
$$K = \frac{[K^{a+}]^n [A^{b-}]^m}{[K_n A_m]} \quad (2.68)$$

Константу равновесия данного процесса называют *константой диссоциации* (ионизации).

Уравнение закона действия масс (2.68) справедливо лишь для разбавленных растворов слабых электролитов. При применении его к концентрированным растворам и к растворам сильных электролитов необходимо учитывать особенности поведения сильных электролитов в растворе, а также веществ в концентрированных растворах, обусловленные различного рода взаимодействиями частиц растворенного вещества друг с другом и с растворителем.

Ниже рассмотрено применение уравнения (2.68) для различных типов ионных равновесий.

1. Равновесие в растворах слабых электролитов. При растворении слабого электролита КА в растворе установится равновесие



Применяя к нему закон действия масс, можно написать:

$$K = \frac{[K^+][A^-]}{[KA]} \quad (2.69)$$

Если растворен 1 моль электролита, степень электролитической диссоциации которого равна α , то число моль образовавшихся ионов K^+ и A^- в единице объема (т. е. молярная концентрация) и число моль непродиссоциированного вещества КА в единице объема составят:

$$[K^+] = \alpha/V_m, \quad [A^-] = \alpha/V_m, \quad [KA] = (1 - \alpha)/V_m,$$

где V_m — объем раствора, содержащего 1 моль электролита; величина V_m (разбавление) обратна молярной концентрации c .

Подставляя выражения для $[KA]$, $[K^+]$, $[A^-]$ в уравнение (2.69), получим:

$$K = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)V_m} = \frac{c\alpha^2}{1 - \alpha}, \quad (2.70)$$

где c — молярная концентрация электролита.

Соотношение (2.70) называется *законом разбавления* (Оствальд, 1888 г.). Оно выражает зависимость степени диссоциации от концентрации электролита. Если $\alpha \ll 1$, то согласно (2.70)

$$\alpha \approx \sqrt{K/c}. \quad (2.71)$$

Величина K зависит от характера химической связи в молекуле диссоциирующего соединения. Так, увеличение константы

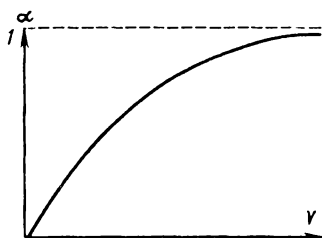


Рис. 2.27. Зависимость степени электролитической диссоциации от разбавления раствора

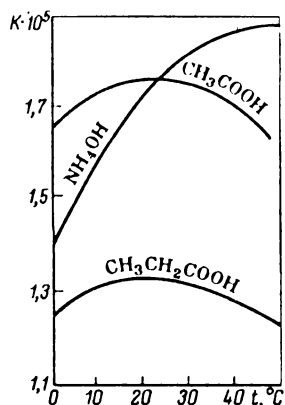


Рис. 2.28. Зависимость константы диссоциации некоторых слабых электролитов в водных растворах от температуры

диссоциации в ряду уксусной кислоты и ее хлорзамещенных $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_2\text{ClCOOH} - \text{CHCl}_2\text{COOH} - \text{CCl}_3\text{COOH}$ обусловлено оттягиванием электронов от группы OH электроотрицательным атомом хлора. Для слабых электролитов $K < 10^{-4}$. При $K < 10^{-4}$ и $c = 0,1$ моль/л согласно формуле (2.71) $\alpha < 3\%$, что соответствует приведенному выше определению слабых электролитов.

Согласно (2.70) степень электролитической диссоциации слабого электролита при разбавлении раствора растет. Так, для раствора, содержащего 1 моль CH_3COOH в 1 л H_2O , $\alpha = 0,0038$ (0,38%), при 100-кратном разбавлении раствора α возрастает до 0,041 (4,1%), при 10000-кратном — до 0,306 (30,6%). Схематически эта зависимость представлена на рис. 2.27. При очень большом разбавлении α достигает предела.

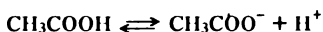
Уравнению (2.70) можно придать иной вид, подставив в него значение α из уравнения (2.66):

$$K = \frac{\lambda^2}{\lambda_\infty (\lambda_\infty - \lambda) V_m} \quad (2.72)$$

С помощью этого уравнения можно вычислить константу диссоциации на основании результатов измерений электропроводности.

Константа диссоциации является характерной величиной для данного электролита и растворителя и зависит лишь от температуры. Повышение температуры оказывает различное на нее влияние (рис. 2.28.). Для многих веществ константа диссоциации проходит через максимум. В соответствии с принципом Ле Шателье это объясняется переменной знака ΔH процесса диссоциации, что связано с различным влиянием температуры на гидратацию ионов и нейтральных молекул.

Как указано выше, на состояние равновесия электролитической диссоциации слабого электролита влияет его концентрация в растворе. Ионное равновесие можно сместить также изменением концентрации одного из находящихся в растворе ионов. Так, введение в систему



сильно диссоциирующей соли уксусной кислоты, например CH_3COONa , увеличивает концентрацию ионов CH_3COO^- , что вызывает значительный сдвиг равновесия диссоциации влево и понижение 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.

2. Растворы сильных электролитов. Строго говоря, закон действия масс применим лишь к идеальным газам и идеальным растворам, поскольку он имеет статистическое обоснование, не учитывающее влияние силовых полей частиц. Опыт показывает, что этот закон применим и к разбавленным растворам слабых электролитов и неэлектролитов.

Даже для очень разбавленных растворов сильных электролитов уравнение (2.68) неприменимо, константа диссоциации, определенная с помощью вытекающих из (2.68) соотношений (2.70) и (2.72), зависит от концентрации, $K = f(c)$.

Поведение сильных электролитов в растворах не соответствует их полной ионизации, что обнаруживается экспериментально. Так, для растворов хлорида натрия, который полностью распадается на ионы, следовало бы ожидать, что изотонический коэффициент $i = 2$. Однако этого не наблюдается. Только в предельно разбавленных растворах NaCl 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 поведения сильных электролитов обусловлены тем, что ионы в растворе взаимодействуют благодаря наличию значительных электростатических сил. Взаимодействие усиливается с ростом концентрации электролита в растворе, т. е. с уменьшением расстояния между ионами. При этом каждый ион в растворе окружается противоположно заряженными ионами, а ионы одноименного знака отдаляются друг от друга. В системе создаются условия для равномерного размещения ионов подобно их положению в кристаллах, но в более удаленных друг от друга положениях. 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 вызывает уменьшение 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. В водных растворах установлено образование сложных ионов, например BaCl^+ , AgCl_2^- , LiCl_2^- . При разбавлении раствора эти частицы диссоциируют. Поэтому с повышением концентрации сильных электролитов в растворе даже при полной их диссоциации свойства раствора изменяются аналогично тому, как если бы уменьшалась степень диссоциации электролита.

Указанные 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, выраженное через концентрации веществ, неприменимо для растворов сильных электролитов.

Закон действия масс становится справедливым для растворов любых концентраций при подстановке в него вместо аналитической (измеряемой) концентрации эффективной концентрации – *активности* (данное понятие введено американским ученым Г. Льюисом в 1907 г.).

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 условной концентрацией, при использовании которой законы, описывающие растворы, имеют одинаковую форму независимо от концентрации. Активность количественно отражает взаимодействие ионов между собой и с молекулами растворителя.

Введение понятия об активности не раскрывает механизма процессов этих взаимодействий. Это лишь удобный прием, позволяющий определять свойства любых растворов. Активность a связана с аналитической концентрацией c с уравнением

$$a = \gamma c, \quad (2.73)$$

где γ – коэффициент активности.

Коэффициент активности характеризует отличие свойств растворов сильных электролитов и вообще реальных растворов от идеальных растворов (понятие об активности применимо к растворам не только электролитов, но и любых других веществ).

Для предельно разбавленных растворов, в которых практически отсутствуют силы взаимодействия ионов из-за их отдаленности друг от друга, $a = c$, т. е. $\gamma = 1$.

Таблица 2.10. Константы диссоциации некоторых соединений и ионов в воде при 25 °С

Соединение (ион)	K	Соединение (ион)	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^-	$1,3 \cdot 10^{-13}$	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
HSO_4^-	$1,0 \cdot 10^{-2}$		

Активность и коэффициент активности можно определить на основании экспериментальных данных (по повышению температуры кипения и понижению температуры отвердевания растворов, по давлению насыщенного пара над раствором и др.).

— 3. Диссоциация кислот, оснований и солей в воде. Кислоты диссоциируют в воде на катион водорода H^+ (точнее – катион гидроксония H_3O^+) и на анион. В табл. 2.10 приведены значения констант диссоциации (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 диссоциации характеризуется определенной константой диссоциации. Так, для ортофосфорной кислоты H_3PO_4 константы диссоциации каждой ступени при 25 °С равны:

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+] [\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 7,11 \cdot 10^{-3},$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+] [\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 6,34 \cdot 10^{-8},$$

$$K_3 = \frac{[\text{H}^+] [\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 4,4 \cdot 10^{-13}.$$

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. Соотношения $K_1 > K_2 \dots$ характерны и для других многоосновных кислот. Можно считать, что каждая последующая константа диссоциации ориентировочно меньше предыдущей в 10^5 раз.

Способностью многоосновных кислот диссоциировать ступенчато объясняется их склонность к образованию кислых солей.

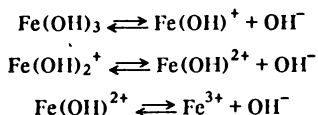
Как уже было отмечено, константа диссоциации в отличие от степени диссоциации не меняется при разбавлении раствора. Поэтому она является важной характеристикой электролита.

Сила бескислородных кислот $H_n^+E^-n$ зависит от радиуса иона элемента и его степени окисления, она увеличивается с ростом ионного радиуса и с уменьшением условного заряда иона n .

Сила кислородсодержащих кислот, формула которых имеет общий вид $E^{+(2m+n)}O_m(OH)_n$, зависит как от природы элемента E , 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 числа атомов кислорода m и уменьшением n — числа связей $O-H$. Кроме того, она растет с увеличением степени окисления элемента.

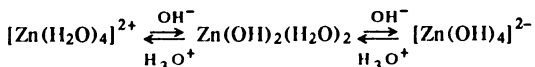
О закономерностях изменения силы кислородсодержащих кислот можно судить по значениям первой константы диссоциации этих кислот в водных растворах: $Cl(OH)$, т. е. $HOC l$, $B(OH)_3$, $Si(OH)_4$, $Te(OH)_6$ ($m = 0$) являются слабыми кислотами (для них $K_1 < 10^{-8}$); $NO(OH)$, т. е. HNO_2 , $SO(OH)_2$, т. е. H_2SO_3 , $IO(OH)_5$, т. е. H_5IO_6 ($m = 1$) — значительно сильнее (для них $K_1 = 10^{-3} + 10^{-2}$); $NO_2(OH)$, т. е. HNO_3 , $SO_2(OH)_2$, т. е. H_2SO_4 ($m = 2$) — сильные кислоты.

Основания диссоциируют в воде с образованием гидроксид-ионов OH^- . Основания многозарядных катионов диссоциируют ступенчато, например:



Этим объясняется способность оснований многовалентных металлов образовывать основные соли, например $Zn(OH)Cl$, $Cu_2(OH)_2CO_3$.

Гидроксиды многих металлов в водных растворах могут диссоциировать и по кислотному, и по основному типу. Примером служит диссоциация гидроксида цинка:



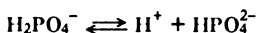
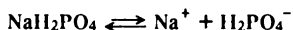
В кислой среде равновесие сдвигается влево, в щелочной — вправо. Это находится в соответствии с законом действия масс. Оба процесса приводят к образованию очень слабого электролита H_2O .

Соединения, которые в зависимости от условий проявляют как кислотные, так и основные свойства, называются *амфотерными*. 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 др. Амфотерность проявляется и у соединений, содержащих большие атомы неметаллов, например у иодноватистой кислоты HIO .

Соли при электролитической диссоциации в воде образуют

катионы металлов или комплексные катионы и одноатомные или многоатомные анионы. Соли бывают *средние* [например $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$], *кислые* (CaHPO_4), *основные* [$\text{Zn}(\text{OH})\text{Cl}$].

Кислые соли диссоциируют ступенчато, легко отщепляя вначале ионы металлов, а затем ионы водорода, например:



В последних двух ступенях равновесие сдвинуто влево, поэтому ионов H^+ в растворе очень мало.

4. Диссоциация воды. Закон действия масс применим для процесса диссоциации воды. Вода весьма незначительно, но все же диссоциирует на ионы:



(Для простоты записи вместо иона гидроксония далее будем указывать негидратированный ион H^+ . Эта замена совершенно условна, так как протонов в воде не может быть, по расчетам один протон может появиться, если объем раствора равен 10^{76} л.) Следовательно, вода является типичным амфотерным электролитом, т. е. она может действовать в равной степени и как кислота, и как основание.

Запишем выражение для константы равновесия диссоциации воды, учитывая, что безразмерная относительная концентрация $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ равна 1 (см. разд. 4.7.8):

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]. \quad (2.74)$$

Данную константу равновесия, характеризующую произведение молярных концентраций ионов H^+ и OH^- , называют *ионным произведением воды* и обозначают K_w или $K_{\text{H}_2\text{O}}$. Значение K_w можно вычислить из ΔG° реакции диссоциации воды по формуле (2.30):

$$\ln K_w = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = -\frac{79,89 \cdot 1000}{8,314 \cdot 298,15} = -32,229 \quad (\text{при } 25^\circ \text{C})$$

$$K_w = 1,007 \cdot 10^{-14} \approx 10^{-14}$$

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 соотношение (2.74) может характеризовать кислотность и основность различных сред.

Для процесса

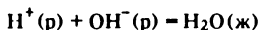
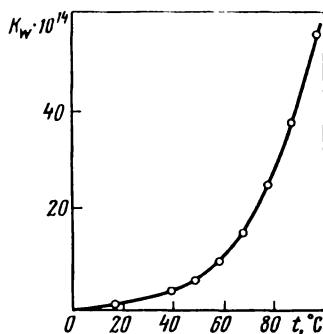


Рис. 2.29. Зависимость константы диссоциации воды от температуры



$\Delta H_{298}^\circ = -58$ кДж/моль; диссоциация же воды является эндотермическим процессом. Отсюда в соответствии с принципом Ле Шателье температура оказывает значительное влияние на K_w (рис. 2.29).

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^- .

В нейтральной среде

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль/л,}$$

В кислой среде

$$[\text{H}^+] > 10^{-7} \text{ моль/л и } [\text{OH}^-] < 10^{-7} \text{ моль/л,}$$

В щелочной среде

$$[\text{H}^+] < 10^{-7} \text{ моль/л и } [\text{OH}^-] > 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Для характеристики кислотности (щелочности) среды можно пользоваться любой из этих величин, так как

$$[\text{H}^+] = 10^{-14}/[\text{OH}^-] \text{ и } [\text{OH}^-] = 10^{-14}/[\text{H}^+].$$

Обычно кислотность и щелочность среды характеризуют концентрацией водородных ионов.

Строго говоря, постоянство ионного произведения воды справедливо лишь в том случае, если аналитические концентрации ионов заменены их активностями. Это особенно важно для концентрированных водных растворов сильных кислот и оснований (для малых концентраций H^+ и OH^- значения концентрации и активности практически совпадают).

Для оценки кислотности, нейтральности и щелочности водных растворов удобно пользоваться не концентрацией водородных ионов, а водородным показателем pH. Он равен десятичному логарифму значения молярной концентрации водородных ионов, взятому с обратным знаком:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]. \quad (2.75)$$

Например, если $[\text{H}^+] = 10^{-5}$ моль/л, то $\text{pH} = -\lg 10^{-5} = 5$.

Для нейтральной среды

$$[\text{H}^+] = 10^{-7} \text{ моль/л, pH} = 7,$$

Таблица 2.11. Свойства некоторых кислотно-основных индикаторов

Индикатор	Интервал рН 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
Индиго карминовый	12–14	Голубая	Желтая

для кислой среды

$$[\text{H}^+] > 10^{-7} \text{ моль/л, } \text{pH} < 7,$$

для щелочной среды

$$[\text{H}^+] < 10^{-7} \text{ моль/л, } \text{pH} > 7.$$

Чем выше концентрация водородных ионов, тем меньше рН. Водородный показатель может быть немного больше 14 (в сильнощелочной среде), а также может принимать отрицательные значения (в очень кислой среде).

Водородный показатель измеряется различными методами. Сравнительно грубое, но быстрое определение рН может быть произведено с помощью специальных реактивов – *кислотно-основных индикаторов*, окраска которых меняется в зависимости от концентрации водородных ионов. Свойства некоторых кислотно-основных индикаторов приведены в табл. 2.11.

Точное значение рН определяют потенциометрическим методом. Для этого измеряют эдс гальванического элемента, имеющего электрод, потенциал которого зависит от концентрации (активности) ионов водорода. В качестве такого электрода обычно используют стеклянный электрод, действие которого основано на свойстве тонкой стеклянной мембраны обменивать ионы Na^+ на ионы водорода.

5. Буферные растворы. В лабораторной практике часто требуется применять растворы с вполне определенным и постоянным значением рН. Очень разбавленные растворы кислот или щелочей с постоянным значением рН нельзя получить путем разбавления растворов сильных кислот или оснований, так как незначительные количества CO_2 из воздуха, щелочей из стекла посуды или незначительных примесей кислотного или основного характера в дистиллированной воде могут заметно изменить реакцию растворов. Растворы, обладающие способностью сохранять определенное значение рН, готовят смешиванием слабых кислот и слабых оснований с их солями.

Рассмотрим раствор, содержащий уксусную кислоту и ацетат натрия. Из уравнения константы диссоциации CH_3COOH следует, что

$$[\text{H}^+] = K [\text{CH}_3\text{COOH}] / [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

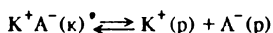
При введении в раствор хорошо диссоциирующего ацетата натрия диссоциация кислоты подавляется. В результате этого концентрация недиссоциированных молекул CH_3COOH становится почти равной общей концентрации кислоты, а концентрация ионов CH_3COO^- — общей концентрации соли. Тогда предыдущее уравнение можно записать в общем виде так:

$$[\text{H}^+] = K [\text{Кислота}]/[\text{Соль}] \quad (2.76)$$

Так как константа диссоциации при данных условиях — постоянная величина, то концентрация водородных ионов в таком растворе определяется только соотношением концентраций кислоты и ее соли и не зависит от абсолютного значения концентраций. Поэтому 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 кислотным 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*. Такие растворы играют большую роль в регулировании биохимических процессов в организмах животных и растений, широко применяются в лабораторной практике.

6. Ионное равновесие в системе раствор — осадок. Закон действия масс применим к гетерогенной равновесной системе, состоящей из кристаллов малорастворимого электролита (соли, основания, кислоты) и его ионов в насыщенном растворе:



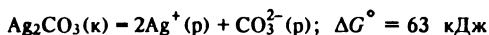
При установившемся гетерогенном ионном равновесии в раствор переходит в единицу времени столько ионов, сколько их снова возвращается в осадок (вследствие ничтожно малой растворимости считаем, что степень ионизации электролита в растворе равна 1). Константа равновесия для данной системы равна

$$K = [\text{K}^+] [\text{A}^-]. \quad (2.77)$$

Если малорастворимый электролит имеет сложный состав K_aA_b и при его диссоциации образуется более двух ионов, то в выражении константы равновесия K записывают концентрации ионов в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам a и b .

Следовательно, для насыщенного водного раствора малорастворимого электролита произведение равновесных молярных концентраций его ионов в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, при данной температуре есть величина постоянная. Она называется *произведением растворимости* и обозначается символом ПР .

Для расчета ПР можно воспользоваться уравнением (2.30). Так, для карбоната серебра



Зная ΔG° данной реакции, находим $K_c = \text{ПР} = 9,05 \cdot 10^{-12}$.

Чем меньше величина ПР, т. е. чем меньше константа равновесия в системе раствор – осадок, тем в меньшей степени в соответствии с уравнением (2.30) осуществляется переход вещества в раствор.

Зная ПР, можно вычислить концентрацию ионов и соли в насыщенном растворе, т. е. ее растворимость. Например, для системы



где $[\text{Ag}^+] = [\text{SCN}^-]$, $\text{ПР}_{\text{AgSCN}} = [\text{Ag}^+][\text{SCN}^-] = 1,16 \cdot 10^{-12}$,

откуда $[\text{Ag}^+] = [\text{SCN}^-] = \sqrt{1,16 \cdot 10^{-12}} = 1,08 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Следовательно, равновесная концентрация AgSCN в растворе равна $1,08 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

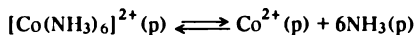
Исходя из произведения растворимости, можно установить, выпадает или нет данная соль в осадок. Так, в 0,001 М растворе CaSO_4 осадок не выпадает, так как

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 0,001 \cdot 0,001 = 10^{-6},$$

что меньше, чем $\text{ПР}_{\text{CaSO}_4} = 63 \cdot 10^{-6}$. Следовательно, 0,001 М раствор CaSO_4 – ненасыщенный, и при введении в этот раствор кристаллов соли они будут растворяться. Если же $[\text{K}^+][\text{A}^-] > \text{ПР}$, то раствор окажется пересыщенным и из него будет выпадать осадок.

Так как $\text{ПР} = \text{const}$, то при введении одноименного иона в систему раствор – осадок равновесие смещается в направлении выпадения осадка. Так, при добавлении хорошо растворимой соли BaCl_2 к насыщенному раствору BaSO_4 концентрация ионов Ba^{2+} возрастает, что приведет к связыванию ионов SO_4^{2-} , т. е. к образованию осадка BaSO_4 . Данную закономерность используют в тех случаях, когда требуется возможно более полное выделение из раствора малорастворимой соли.

7. Диссоциация комплексных ионов. Применим закон действия масс к диссоциации комплексов. В растворе комплексные ионы диссоциируют как слабые электролиты в конечном итоге на составные части иона*:



* Приведенная запись является условной. В действительности идет замещение лигандов растворителем:

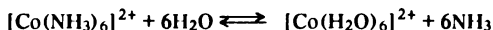


Таблица 2.12. Константы нестойкости некоторых комплексных ионов в водном растворе при 25 °С

Ион	K_n	Ион	K_n
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$8 \cdot 10^{-23}$	$[\text{FeSCN}]^{2+}$	$5 \cdot 10^{-3}$
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$	$5 \cdot 10^{-39}$	$[\text{Ni}(\text{En})_3]^{2+}$	$7,8 \cdot 10^{-20}$
$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1,4 \cdot 10^{-17}$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$1,8 \cdot 10^{-9}$
$[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$	$1 \cdot 10^{-6}$	$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1,3 \cdot 10^{-17}$
$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$	$4 \cdot 10^{-42}$	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$3,5 \cdot 10^{-10}$

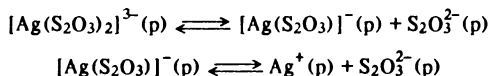
Обычно равновесие сильно сдвинуто влево. Действительно, для данного процесса константа равновесия, называемая *константой нестойкости*, равна:

$$K_n = \frac{[\text{Co}^{2+}] [\text{NH}_3]^6}{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}]} = 7,8 \cdot 10^{-6}$$

Чем больше константа нестойкости, тем легче распадается комплексный ион на составные части и, следовательно, тем менее он устойчив (табл. 2.12).

Устойчивость комплексов часто характеризуют обратной величиной $1/K_n = \beta$, называемой *константой устойчивости комплекса*.

Комплексные ионы, как правило, диссоциируют ступенчато, например:

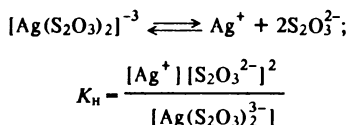


Каждая ступень характеризуется своей константой. В данном случае $K_{n1} = 2,3 \cdot 10^{-5}$ и $K_{n2} = 1,5 \cdot 10^{-9}$.

Общая константа нестойкости многоступенчатой диссоциации комплекса равна произведению констант нестойкости по всем ступеням диссоциации:

$$K_n = K_{n1}K_{n2}\dots, \text{ причем } K_{n1} > K_{n2} > \dots$$

К диссоциации комплексного иона применимо правило смещения ионного равновесия при изменении концентрации в растворе одноименного иона. Покажем влияние одноименного иона на примере диссоциации иона $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$:



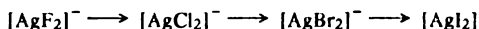
Если увеличить концентрацию ионов $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, например, введением в раствор тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, то равновесие сместится влево (при возрастании числителя дроби в выражении

для K_n должен возрасти и знаменатель — условие постоянства значения K_n). Следовательно, увеличится и концентрация не-распавшегося комплексного иона. Наоборот, удаление тиосульфатного иона из раствора вызывает разложение комплекса.

Процесс комплексообразования 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.

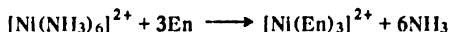
Энтальпийный фактор обусловлен энергией связи между лигандами и комплексообразователем. Если эта связь близка к чисто ионной, то ее энергия растет с увеличением заряда иона и с уменьшением радиусов взаимодействующих частиц. Например, ион Al^{3+} образует более устойчивый комплекс с небольшими ионами 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 она прочная в соединениях с лигандами, имеющими свободные разрыхляющие молекулярные π -орбитали, или с лигандами, способными отдавать электронные пары на свободные d -орбитали атомов металлов. Так, прочные комплексы образуют переходные металлы VII, VIII и I групп, т. е. d -элементы середины больших периодов, лигандами в этих комплексах являются анионы или полярные молекулы, склонные к образованию донорно-акцепторной связи. В ряду



прочность комплексного иона повышается за счет увеличения степени ковалентности связи $Ag-\Gamma$ при переходе от F^- к I^- .

Энтропийный фактор особенно сильно проявляется при замене лигандов, занимающих по одному координационному месту во внутренней сфере (монодентатные лиганды), на лиганды, каждый из которых способен занимать по два и больше мест (полидентатные лиганды). Например, аммиак NH_3 занимает одно координационное место в комплексе, а этилендиамин (Еп) $NH_2CH_2CH_2NH_2$ — два. Несмотря на то что по количеству теплоты, выделяющейся в реакциях комплексообразования, две молекулы NH_3 эквивалентны одной молекуле Еп, комплексы этилендиамина значительно устойчивее аналогичных комплексов аммиака. Так, константа нестойкости комплексов $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ и $[Ni(Еп)_3]^{2+}$ соответственно равна $1,8 \cdot 10^{-9}$ и $7,8 \cdot 10^{-20}$. Это объясняется тем, что процесс замещения лигандов



протекает с увеличением числа частиц, а это ведет к росту энтропии.

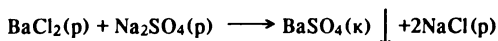
В еще большей степени возрастает прочность комплекса при

замене монодентатных лигандов на этилендиаминтетраацетатный ион (ЭДТА), занимающий три или шесть координационных мест (хелатный эффект, см. разд. 7.5). Реакцию образования очень прочных комплексных соединений щелочноземельных, редкоземельных и других металлов с ЭДТА используют в химическом анализе и других областях.

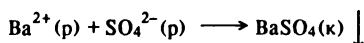
8. Обменные реакции. Реакции обмена между ионами протекают обычно с большой скоростью.

Рассмотрим четыре типичных варианта обменных реакций в растворах электролитов, равновесие которых сильно смещено в направлении образования продуктов реакции.

Реакции, идущие с выделением осадка. Такая реакция протекает, например, при сливании раствора хлорида бария и сульфата натрия:

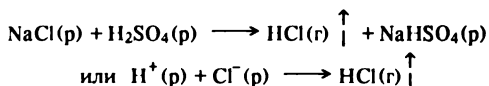


Химическую сущность этого процесса выражает ионное уравнение



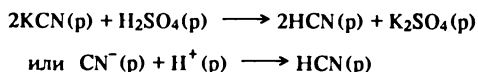
Поскольку BaSO_4 выпадает в осадок, который не участвует в обратной реакции, то и равновесие рассматриваемого процесса сильно смещено вправо, т. е. реакция практически идет до конца ($\Delta G^\circ = -60$ кДж).

Реакции, сопровождающиеся выделением газообразных (легколетучих) веществ. При сливании концентрированных растворов хлорида натрия и серной кислоты выделяется газообразный хлороводород:



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.

Реакции, протекающие с образованием слабых электролитов. Пример такой обменной реакции:

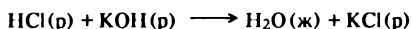


В результате получается малодиссоциирующее соединение HCN ,

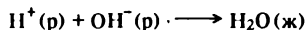
поэтому равновесие смещается почти полностью вправо ($\Delta G_{298}^\circ = -53$ кДж), т. е. реакция практически идет до конца.

Обобщая этот пример, можно сделать вывод, что сильные кислоты вытесняют слабые из растворов их солей (аналогично сильные основания вытесняют слабые основания, например NH_3 из солей аммония).

К обменным ионным процессам рассматриваемого типа относится также реакция нейтрализации, в результате которой образуется слабый электролит – вода, например:

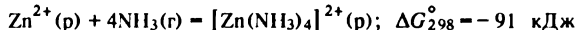


Ионное уравнение этой реакции записывается так:



Поскольку образующаяся при нейтрализации любых других сильных кислот и оснований 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 ионным уравнением (см. выше), энергия Гиббса этой реакции $\Delta G_{298}^\circ = -79,9$ кДж.

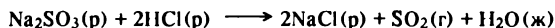
Реакции, идущие с образованием комплексных ионов. К числу обменных реакций, протекающих практически до конца, относятся процессы комплексообразования, например:



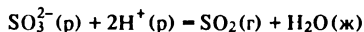
Комплексные ионы обычно слабо диссоциируют, поэтому реакция протекает практически необратимо в сторону их образования.

Подводя итог, можно сказать, что реакции обмена в растворах электролитов практически идут необратимо и до конца в тех случаях, если в качестве продуктов получаются либо малорастворимые вещества (осадки и газы), либо малодиссоциирующие соединения (слабые электролиты или комплексные ионы). Это утверждение известно как *правило Бертолле*.

Некоторые практически необратимые ионные реакции сопровождаются образованием непрочных соединений, распадающихся на малодиссоциирующие или малорастворимые вещества, или на те и другие одновременно, например:

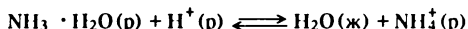
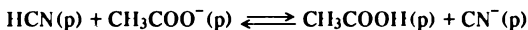


Ионное уравнение этой реакции:



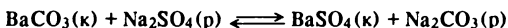
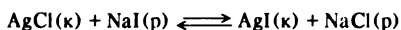
В данном случае образуются слабый электролит H_2O и газ SO_2 . Оба продукта вызывают смещение равновесия вправо; ($\Delta G_{298}^\circ = -51$ кДж). Повышение температуры способствует течению этой реакции ($\Delta S > 0$).

Часто встречаются процессы, в которых слабыми электролитами или малорастворимыми соединениями могут быть и исходные вещества, и продукты реакции. Например, в уравнениях реакций



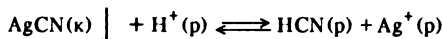
слабые электролиты записаны и в левой части (HCN , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), и в правой части (CH_3COOH , H_2O) уравнений. Равновесие в таких обратимых процессах смещается в сторону образования веществ, обладающих меньшей константой диссоциации. В первой реакции равновесие смещено влево ($K_{\text{HCN}} = 4,9 \cdot 10^{-10}$, $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$), во второй — сильно сдвинуто вправо ($K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,007 \cdot 10^{-14}$, $K_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$). Это отвечает значениям ΔG° , равным 43 и -84 кДж соответственно для первой и второй реакции.

Примерами процессов, в которых исходными веществами и продуктами реакции могут быть труднорастворимые вещества, являются следующие:



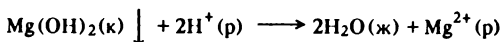
Равновесие в таких системах смещается в сторону образования менее растворимого соединения. В первой реакции оно смещено вправо, так как $\text{ПР}_{\text{AgI}} < \text{ПР}_{\text{AgCl}}$; здесь $\Delta G_{298}^\circ = -54$ кДж. Во втором процессе равновесие лишь несколько сдвинуто в направлении образования BaSO_4 ($\text{ПР}_{\text{BaCO}_3} = 4,9 \cdot 10^{-7}$; $\text{ПР}_{\text{BaSO}_4} = 1,08 \cdot 10^{-10}$); здесь $\Delta G_{298}^\circ \approx 0$.

Нередко встречаются процессы, в которых исходным веществом является малорастворимое соединение, а продукт реакции — слабый электролит. Так, равновесие в системе



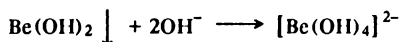
значительно смещено вправо ($\Delta G_{298}^\circ = -46$ кДж), поскольку ион CN^- образует более прочную молекулу очень слабого электролита HCN по сравнению с молекулой малорастворимого вещества AgCN . Поэтому осадок цианида серебра растворяется при добавлении азотной кислоты.

Аналогичной причиной объясняется растворение в водном растворе гидроксидов многих металлов в присутствии кислот. Например, гидроксид магния полностью растворяется при добавлении к раствору азотной кислоты:



Здесь ионы OH^- связываются в малодиссоциирующие молекулы воды прочнее, чем в гидроксиде магния. Для данной реакции $\Delta G_{298}^\circ = -96$ кДж.

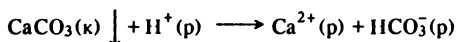
Подобным образом объясняется растворение амфотерных гидроксидов в растворах щелочей. Примером может служить процесс



В этом случае введение ионов OH^- среды способствует образованию малодиссоциирующих гидроксокомплексов; равновесие смещается вправо.

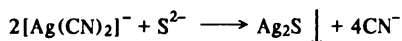
Приведенные примеры иллюстрируют возможность растворения в кислотах и растворах щелочей многих веществ, которые в воде практически нерастворимы. Они показывают также влияние среды на направление процесса.

Некоторые малорастворимые соли многоосновных кислот растворяются при избытке этой же кислоты благодаря образованию малодиссоциирующего кислотного аниона, например:



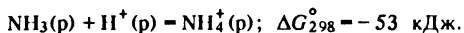
Эта реакция ($\Delta G_{298}^\circ = -11$ кДж) обуславливает наличие временной жесткости в природных водах.

Многие хорошо растворимые комплексные соединения можно разрушить действием других электролитов или растворителя, если в результате образуются малорастворимые соединения или новые комплексные ионы, степень диссоциации которых меньше степени диссоциации исходного комплексного иона. Например, прибавлением к раствору $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ сульфида натрия можно полностью разрушить комплекс, поскольку при этом осаждается ион серебра в виде труднорастворимого осадка Ag_2S :



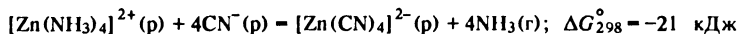
Здесь ионы серебра более полно удаляются из раствора, чем при связывании их в комплексный ион.

Действием сильных кислот можно разрушить аминок комплексы, так как молекулы аммиака связываются водородными ионами в прочный ион аммония. Например, HNO_3 разрушает комплексное соединение $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, связывая аммиак по реакции



Этому способствует также одновременное осаждение ионов серебра в виде AgCl .

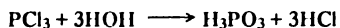
Разрушение комплекса может произойти и в том случае, если к его раствору прибавить вещество, которое с комплексобразователем образует более прочный ион, например:



Малоустойчивые комплексы легко разрушаются при разбавлении водой их концентрированных растворов вследствие замены первоначальных лигандов на молекулы H_2O .

Особое место среди обменных реакций занимает гидролиз. Гидролиз – это взаимодействие веществ с водой.

Гидролизу могут подвергаться химические соединения различных классов: соли, углеводы, белки, эфиры, жиры и т. д. При гидролизе солей образуются основание и кислота; при гидролизе соединений неметаллов обычно образуются две кислоты, например:



(формулу воды в уравнениях реакций гидролиза удобно записывать в виде HON).

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 в водном растворе. 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 молекулы воды, имеющие две неподеленные электронные пары, акцептором – катионы, имеющие свободные атомные орбитали. Чем больше заряд катиона и чем меньше его размер, тем значительнее 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 от молекулы H_2O – водородная связь становится ковалентной. В результате образуется кислота или анион типа HS^- , HCO_3^- и т. п. Взаимодействие анионов A^{n-} с протонами тем значительнее, чем больше заряд аниона и меньше его радиус. Таким образом, интенсивность взаимодействия вещества с водой определяется силой поляризующего влияния K^{n+} и A^{n-} на молекулы H_2O . 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 большие размеры, то их поляризующее влияние на молекулы воды невелико, т. е. взаимодействие 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, образованные сильным основанием и сильной кислотой, гидролизу не подвергаются. В этом случае равновесие диссоциации воды в

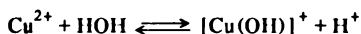
присутствии ионов соли почти не нарушается. Поэтому растворы таких солей практически нейтральны ($\text{pH} \approx 7$).

2. Если соль образована катионом сильного основания и анионом слабой кислоты (S^{2-} , CO_3^{2-} , CN^- и др.), то происходит гидролиз по аниону. Пример – взаимодействие Na_2CO_3 с H_2O , сопровождающееся образованием малодиссоциирующего гидрокарбонат-иона:



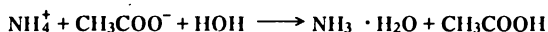
Так как в растворе появляется избыток гидроксид-ионов, то раствор принимает щелочную реакцию ($\text{pH} > 7$). Чем больше поляризующее влияние анионов, тем интенсивнее гидролиз. В соответствии с законом действия масс это означает, что гидролиз протекает тем интенсивнее, чем слабее кислота.

3. Если соль образована катионом слабого основания и анионом сильной кислоты, то происходит гидролиз по катиону. Примером служит процесс



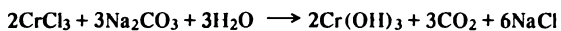
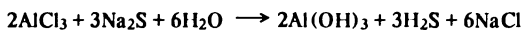
Гидролиз обусловлен образованием малодиссоциирующих частиц $[\text{CuOH}]^+$. В результате равновесие электролитической диссоциации воды смещается и в растворе появляется избыток ионов водорода, поэтому реакция среды кислая ($\text{pH} < 7$). Очевидно, чем слабее основание, тем полнее идет гидролиз.

4. Соль, образованная катионом слабого основания и анионом слабой кислоты, подвергается гидролизу по катиону и по аниону. Примером служит процесс



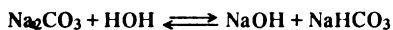
Растворы солей этого типа в зависимости от соотношения констант диссоциации образующихся при гидролизе кислоты и основания могут иметь слабокислую или слабощелочную реакцию, т. е. величина pH близка к 7.

Гидролиз некоторых солей, образованных очень слабыми основаниями и кислотами, является необратимым процессом, 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+} в растворе с сульфидами и карбонатами в осадок выпадают не сульфиды и карбонаты этих катионов, а их гидроксиды:



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*. 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 :



Гидролиз солей слабых многоосновных кислот по второй и третьей ступеням протекает мало, и содержание в растворе продуктов гидролиза по этим ступеням незначительно и их можно не учитывать в расчетах.

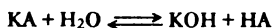
Количественно гидролиз характеризуется степенью гидролиза α_r и константой гидролиза K_r . *Степень гидролиза* — это отношение числа молекул, подвергшихся гидролизу, к общему числу молекул:

$$\alpha_r = c_r/c, \quad (2.78)$$

где c_r — молярная концентрация гидролизованной части вещества; c — общая молярная концентрация растворенного вещества.

В растворах с умеренной концентрацией растворенного вещества степень гидролиза при комнатной температуре обычно 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 $\approx 1\%$. Так, для $0,01 \text{ M}$ раствора NH_4Cl $\alpha_r = 0,01\%$; для $0,1 \text{ н.}$ раствора $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ $\alpha_r \approx 0,5\%$.

Реакцию гидролиза в растворе соли КА в общем виде можно представить уравнением



Тогда константа равновесия этой реакции — *константа гидролиза* будет иметь выражение:

$$K_r = \frac{[\text{КОН}] [\text{НА}]}{[\text{КА}]}$$

Для гидролиза соли по аниону константа равновесия записывается так:

$$K_r = \frac{[\text{ОН}^-] [\text{НА}]}{[\text{А}^-]}$$

Заменяя $[\text{OH}^-]$ на $K_w/[\text{H}^+]$, получим

$$K_{\text{Г}} = \frac{[\text{HA}]K_w}{[\text{A}^-][\text{H}^+]} = \frac{K_w}{K_{\text{HA}}} \quad \text{или} \quad K_{\text{Г}} = \frac{K_w}{K_{\text{кисл}}}, \quad (2.79)$$

где $K_{\text{HA}} = K_{\text{кисл}}$ — константа диссоциации кислоты.

Аналогично для гидролиза по катиону и для гидролиза и по катиону, и по аниону константы гидролиза имеют выражение соответственно

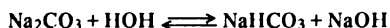
$$K_{\text{Г}} = \frac{K_w}{K_{\text{осн}}}, \quad (2.80) \quad \text{и} \quad K_{\text{Г}} = \frac{K_w}{K_{\text{кисл}}K_{\text{осн}}}, \quad (2.81)$$

где $K_{\text{осн}}$ — константа диссоциации основания.

Эти уравнения служат количественным подтверждением приведенного 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 диссоциации (закон разбавления Оствальда).

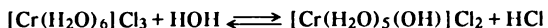
С уменьшением концентрации в растворе соли гидролиз усиливается (в соответствии с принципом Ле Шателье). Рост степени гидролиза карбоната натрия



при разбавлении раствора иллюстрирует рис. 2.30.

Поскольку при обратимом гидролизе устанавливается динамическое равновесие, то в соответствии с законом действия масс равновесие можно сместить в ту или иную сторону введением в раствор кислоты или основания. Этим часто пользуются для усиления или подавления процесса гидролиза.

Константа диссоциации воды увеличивается при повышении температуры в большей степени, чем константы диссоциации продуктов гидролиза — слабых кислот и оснований, поэтому при нагревании 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. Рис. 2.31 иллюстрирует влияние температуры на гидролиз



Гидролиз солей в ряде случаев может протекать очень сложно. (Простые уравнения реакции гидролиза в общепринятой записи часто являются условными.) Продукты гидролиза можно установить лишь на основании аналитического исследования. Продуктами гидролиза солей, содержащих многозарядные катионы, могут быть полиядерные комплексы. Так, если в раство-

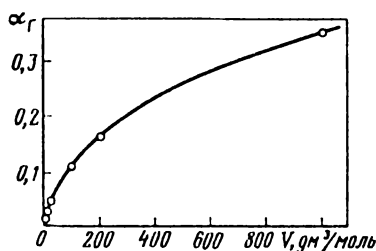


Рис. 2.30. Зависимость степени гидролиза Na_2CO_3 от разбавления при 20°C

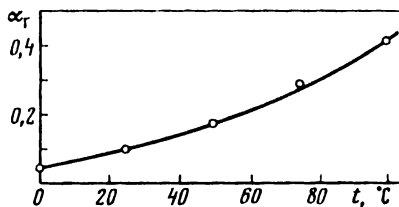


Рис. 2.31. Зависимость степени гидролиза $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ от температуры

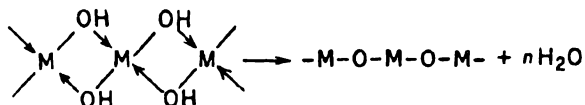
рах Hg^{2+} содержатся только одноядерные комплексы, то в растворах Fe^{3+} помимо комплексов $[\text{FeOH}]^{2+}$ и $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$ обнаруживается двухядерный комплекс $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$; в растворах Be^{2+} в основном образуются многоядерные комплексы состава $[\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{3+}$; в растворах Sn^{2+} образуются комплексные ионы $[\text{Sn}_3(\text{OH})_4]^{2+}$, $[\text{Sn}_2(\text{OH})_2]^{2+}$, $[\text{SnOH}]^+$; в растворах Bi^{3+} наряду с $[\text{BiOH}]^{2+}$ находятся комплексные ионы состава $[\text{Bi}_6(\text{OH})_{12}]^{6+}$.

Реакции гидролиза, приводящие к образованию полиядерных комплексов, можно представить следующим образом:



где m изменяется от 1 до 9, а n может принимать значения от 1 до 15. Такого рода реакции возможны для катионов более чем 30 элементов. Установлено, что каждому заряду иона в большинстве случаев отвечает определенная форма комплекса. Так, для ионов M^{2+} характерна форма димеров $[\text{M}_2(\text{OH})]^{3+}$, для ионов M^{3+} — $[\text{M}_2(\text{OH})_2]^{4+}$, а для M^{4+} — форма $[\text{M}_2(\text{OH})_3]^{5+}$ и более сложные, например $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8]^{8+}$.

При высоких температурах и больших значениях pH образуются и оксо-комплексы:

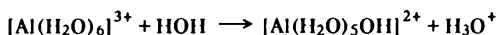


Структурно полиядерные комплексы можно представить в виде октаэдров, соединенных между собой по вершине, ребру или грани посредством различных мостиков (O, OH и др.).

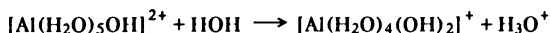
Сложный состав имеют продукты гидролиза карбонатов ряда металлов. Так, при взаимодействии растворимых солей Mg^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} с карбонатом натрия образуются не средние карбонаты, а гидрокарбонаты, например $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$, $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$. В качестве примера можно привести реакцию



В химической практике весьма распространен гидролиз по катиону 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



При обычной температуре гидролиз солей многозарядных катионов практически ограничивается этой стадией. При нагревании происходит гидролиз по второй ступени:



Таким образом, кислая реакция водного раствора соли объясняется тем, что гидратированный катион теряет протон и аквагруппа H_2O превращается в гидроксогруппу OH . В рассмотренном процессе могут образоваться и более сложные комплексы, например $[\text{Al}_6(\text{OH})_{15}]^{3+}$ а также комплексные ионы вида $[\text{AlO}(\text{OH})_4]^{3-}$ и $[\text{AlO}_2(\text{OH})_2]^{3-}$. 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. ТЕОРИИ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

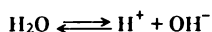
Рассмотренные выше представления о кислотах и основаниях, вытекающие из теории электролитической диссоциации Аррениуса, полностью применимы лишь для водных растворов. Детальное изучение обменных реакций, протекающих в неводных средах, а также без участия растворителей потребовало существенного дополнения 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 гг., *протонная теория* кислот и оснований, выдвинутая в 1923 г. независимо датским ученым Бренстедом и английским ученым Лоури, и *электронная теория*, предложенная в 1923 г. американским физикохимиком 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 дру-

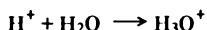
гая теория не касается. Вопрос о том, какую из указанных теорий использовать, следует решить, исходя из конкретной системы и условий взаимодействия.

В разработке современных представлений о кислотах и основаниях значительная роль принадлежит отечественным ученым А. Н. Саханову, В. А. Плотникову, Н. А. Измайлову, А. И. Шатенштейну, М. И. Усановичу и др.

1. Теория сольвосистем. Обратимся к реакции диссоциации воды:

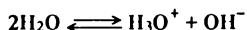


Ионы H^+ и OH^- , как и все прочие ионы, в водном растворе гидратируются. Имеется много фактов, свидетельствующих о том, что ион водорода интенсивно взаимодействует с одной молекулой воды:

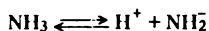


Соединения, содержащие ион гидроксония H_3O^+ , могут быть выделены в кристаллическом состоянии. Например, рентгеноструктурное исследование гидрата хлорной кислоты $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ показало, что это вещество представляет собой перхлорат гидроксония $[\text{H}_3\text{O}]^+(\text{ClO}_4)^-$.

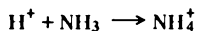
Таким образом, собственная диссоциация воды может быть выражена уравнением



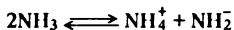
Исследования реакций различных соединений в среде жидкого аммиака показали глубокую аналогию между реакциями электролитов в водных растворах и в среде жидкого аммиака (аммиак превращается в жидкость при -33°C). Выяснилось, что аммиак, хотя и в ничтожной степени, диссоциирует на ионы:



Ион водорода в растворе сольватирован; он интенсивно взаимодействует с одной молекулой растворителя с образованием иона аммония — аналога иона гидроксония:



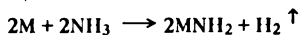
Таким образом, собственная диссоциация жидкого аммиака происходит аналогично диссоциации воды:



Ион NH_2^- можно считать аналогом иона OH^- .

В жидком аммиаке хорошо растворяются щелочные и щелочно-земельные металлы, при этом получают растворы синего цвета, обладающие металлической проводимостью. Эти растворы

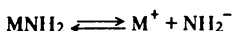
нестабильны, в них постепенно происходит реакция, аналогичная взаимодействию щелочного металла с водой:



(сравните: $2M + H_2O \longrightarrow 2MOH + H_2 \uparrow$)

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:

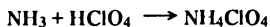


Фенолфталеин в этих растворах окрашивается в красный цвет, при добавлении кислот происходит их нейтрализация. Даже растворимость амидов изменяется в той же последовательности, что и растворимость гидроксидов: $LiNH_2$ – нерастворим, $NaNH_2$ – мало растворим, KNH_2 , $RbNH_2$ и $CsNH_2$ – хорошо растворимы.

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.

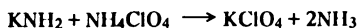
При добавлении к жидкому аммиаку какой-либо кислоты, например хлорной, происходит реакция образования аммонийной соли; аналогичная реакция протекает в водном растворе:



(сравните: $H_2O + HClO_4 \longrightarrow [H_3O]ClO_4$)

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.

Соли аммония, растворенные в жидком аммиаке, реагируют с амидами металлов как кислоты:



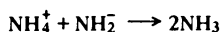
(сравните: $KOH + [H_3O]ClO_4 \longrightarrow KClO_4 + 2H_2O$).

Активные металлы вытесняют водород из раствора аммонийных солей в жидком аммиаке:



Таким образом, аммонийные соли в растворе жидкого аммиака ведут себя как кислоты. Реакция нейтрализации в жидком ам-

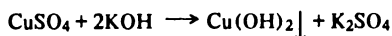
миаке сводится к взаимодействию, приводящему к образованию недиссоциированных молекул растворителя:



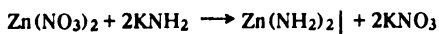
Рассмотренные закономерности были обобщены в теории кислот и оснований, получившей название теории сольвосистем. Согласно этой теории, кислотой является соединение, дающее в растворе те положительные ионы, которые образуются при собственной диссоциации растворителя (H_3O^+ , NH_4^+). Основанием является вещество, дающее в растворе те отрицательные ионы, которые образуются при собственной диссоциации растворителя (OH^- , NH_2^-).

Разберем теорию сольвосистем на примере реакций в жидком аммиаке, которые изучены очень подробно, а затем кратко рассмотрим реакции в некоторых других неводных растворителях, при этом будем указывать их аналогию с реакциями в водных растворах.

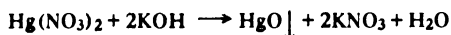
Реакции в жидком аммиаке. Как известно, при действии щелочей на соли большинства металлов в водном растворе выпадают осадки нерастворимых гидроксидов, например:



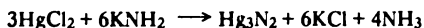
В жидком аммиаке в осадок выпадают нерастворимые амиды (в жидком NH_3 растворяются только амиды K, Rb, Cs), например:



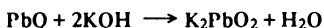
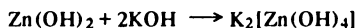
В водном растворе в ряде случаев выпадают не гидроксиды, а оксиды металлов, например:



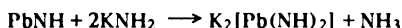
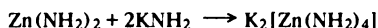
Аналогично в жидком аммиаке в осадок выпадают имиды (содержащие группу NH) или нитриды (содержащие атомы азота в качестве электроотрицательной составляющей):



Ряд гидроксидов в водном растворе проявляет амфотерность, они растворяются в избытке раствора щелочи с образованием гидроксо- или оксокомплексов, например:

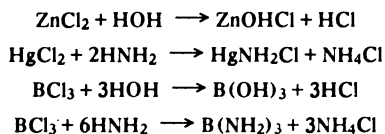


Аналогично растворяются с образованием амидных и имидных комплексов соответствующие соединения в жидком аммиаке:



Амфотерность среди амидов гораздо более распространена, чем среди гидроксидов. Например, амфотерны $\text{Sr}(\text{NH}_2)_2$ и AgNH_2 – аналоги неамфотерных $\text{Sr}(\text{OH})_2$ и Ag_2O . Даже NaNH_2 – аналог NaOH – проявляет признаки амфотерности.

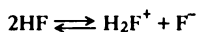
Гидролизу в водных растворах солей металлов и неметаллов соответствует происходящий в среде жидкого аммиака *аммонолиз*:



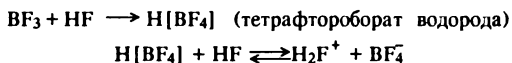
Реакции, аналогичные гидролизу, происходят и в других неводных растворителях, общее название таких реакций – *сольволиз*.

Поскольку аммиак диссоциирует на ионы в значительно меньшей степени, чем вода, многие соединения, гидролизующиеся водой, не подвергаются сольволизу в среде аммиака. Эту особенность аммиака используют в тех случаях, когда необходимо избежать сольволиза. Например, безводный K_2S получают взаимодействием калия с серой в среде жидкого NH_3 , после чего удаляют аммиак нагреванием. Выделяемый из водных растворов кристаллогидрат $\text{K}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ обезвожить нагреванием не удастся, так как при этом происходит гидролиз и продукт загрязняется значительным количеством KOH .

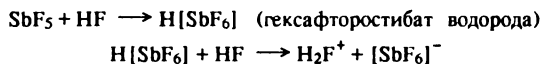
Реакции в жидком фтороводороде. Собственная диссоциация жидкого HF протекает следующим образом:



Молекула HF изoeлектронна 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 фторид-ионами (BF_3 , SbF_5 и др.), так как при их растворении в HF возрастают концентрации ионов H_2F^+ :

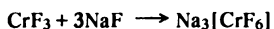


или

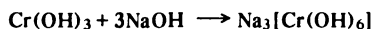


Некоторые соединения проявляют амфотерность в среде жидкого HF . К ним относятся фториды алюминия и хрома. Напри-

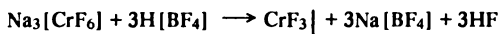
мер, трифторид хрома может образовать фторидный комплекс, проявляя кислотные свойства:



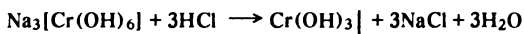
Эта реакция аналогична реакции, идущей в водном растворе:



С другой стороны,



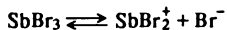
Эта реакция аналогична процессу, происходящему в водной среде:



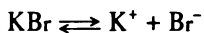
В среде жидкого HF кислота $\text{H}[\text{SbF}_6]$ растворяет многие металлы, например медь.

Интересно, что сила кислот, образуемых элементами VA группы в безводном HF, в ряду $\text{H}[\text{PF}_6] - \text{H}[\text{AsF}_6] - \text{H}[\text{SbF}_6]$ возрастает, тогда как в соответствующем ряду кислородсодержащих кислот в водных растворах она уменьшается.

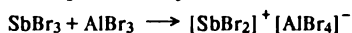
Реакции в расплавленном трибромиде сурьмы. Собственная диссоциация расплавленного SbBr_3 (т. пл. 97°C) протекает следующим образом:



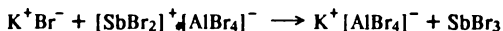
Основаниями в этом растворителе являются бромиды щелочных металлов и NH_4Br , так как при их диссоциации образуются бромид-ионы:



Кислотой в этом растворителе будет AlBr_3 :

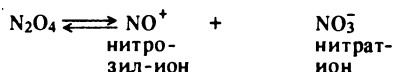


Реакция нейтрализации протекает согласно уравнению

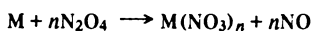


В результате образуются недиссоциированные молекулы растворителя.

Реакции в жидком тетраоксиде азота. Это соединение превращается в жидкость при $21,15^\circ\text{C}$. Его собственная диссоциация такова:



Тетраоксид азота реагирует со многими металлами, реакция идет по схеме



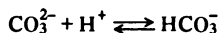
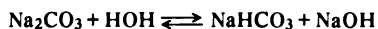
[сравните: $2\text{M} + 2n\text{HON} \longrightarrow 2\text{M}(\text{OH})_n + n\text{H}_2$]

Реакция металлов с безводным оксидом N_2O_4 широко используется для получения безводных нитратов, которые приготовить другими методами не удастся (это нитраты цинка, меди, бериллия и др.).

Взаимодействие металла с N_2O_4 часто сильно тормозится образующейся на поверхности металла пленкой нитрата – соли мало 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 вводят в реакцию не металл, а его карбонил, растворимый в N_2O_4 .

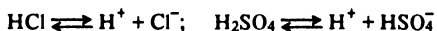
2. Протонная теория. Согласно протонной теории, выдвинутой Бренстедом и Лоури, кислотой является частица (молекула или ион), способная отдавать протон, а основанием является частица (молекула или ион), способная присоединять протон.

Таким образом, к кислотам и основаниям могут относиться не только нейтральные частицы – молекулы, но и ионы. Например, основанием является и карбонат натрия, и карбонат-ион, так как в водном растворе легко происходят реакции



По протонной теории кислоты разделяются на три типа:

1) нейтральные кислоты, например



2) анионные кислоты, представляющие собой отрицательные ионы, например



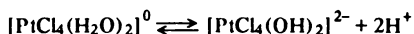
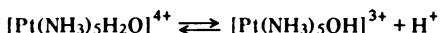
3) катионные кислоты, представляющие собой положительные ионы, например



К катионным кислотам относятся также гидратированные ионы многовалентных металлов, например гидратированный ион алюминия. Как известно, соли алюминия имеют в растворе кислотную реакцию, что обусловлено процессом



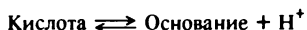
К кислотам относятся многие комплексы, например



Аналогичная классификация может быть дана и для основа-

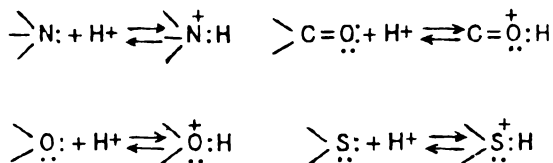
ний: нейтральные (H_2O , NH_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$), анионные (Cl^- , OH^- , NO_3^-), катионные ($\text{H}_2\text{N}^+-\text{NH}_3^+$). Анионы многоосновных кислот амфотерны.

Процесс отдачи (присоединения) протона согласно протонной теории в общем виде выражается схемой

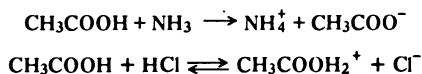


Основание и кислота, участвующие в таком процессе, называются *сопряженными*. Например, ион HSO_4^- – основание, сопряженное кислоте H_2SO_4 , а ион H_3O^+ – кислота, сопряженная основанию H_2O .

Протонная теория объясняет основной характер таких органических соединений, как амины, эфиры, кетоны и тиоэфиры. Присоединяя при помощи донорно-акцепторной связи протон, эти соединения образуют так называемые *оний-катионы*, являющиеся сопряженными кислотами (в приведенных ниже уравнениях записаны функциональные группы указанных органических соединений):

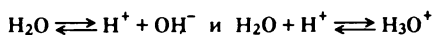


Растворители принято делить на протонные и апротонные. Протонные растворители могут присоединять протоны, но способность отдавать протоны у них выражена значительно сильнее. Сравним взаимодействие уксусной кислоты с NH_3 и HCl :



Первая из этих реакций протекает до конца, вторая – обратима.

Протонные растворители типа воды и жидкого аммиака амфотерны. Так, для воды характерны процессы:

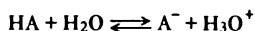


В первой реакции вода отщепляет протон, следовательно, она является кислотой. Во второй реакции молекула воды присоединяет протон, следовательно, она является основанием.

Апротонные растворители – нейтральные растворители (бензол, толуол, CCl_4 , дихлорэтан и др.). Способность присоединять или отщеплять протоны у них выражена очень слабо.

Отметим количественные характеристики кислотно-основных свойств веществ с учетом представлений протонной теории.

В водном растворе кислоты (обозначим ее общей формулой HA) устанавливается равновесие:

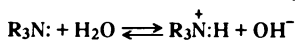


Сила кислоты в растворе характеризуется константой этого равновесия K_a (индекс a от слова *acidum* – кислота):

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} = \text{const}$$

(концентрацию растворителя – воды в этом выражении не записываем, так как это конденсированная фаза). Константу K_a принято называть *константой кислотности*. Вместо K_a обычно приводят десятичный логарифм этой величины, взятый с обратным знаком, обозначаемый $\text{p}K_a$. Кислота тем сильнее, чем меньше значение $\text{p}K_a$.

Сила основания, например амина R_3N , в водном растворе определяется степенью смещения слева направо равновесия

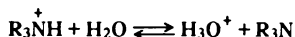


Щелочные свойства раствора основания обусловлены образующимися ионами OH^- . Для приведенной реакции можно записать выражение константы равновесия, называемой *константой основности*, K_b (индекс « b » от слова *base* – основание):

$$K_b = \frac{[\text{R}_3\text{NH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{R}_3\text{N}]}$$

На практике обычно пользуются не константой K_b , а величиной $\text{p}K_b$, которая численно равна $-\lg K_b$. Основание тем сильнее, чем меньше значение $\text{p}K_b$.

Силу основания можно оценивать и величиной K_a , рассматривая при этом равновесие отщепления протона от атома, который его удерживает. Например, для основания R_3NH^+



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{R}_3\text{N}]}{[\text{R}_3\text{NH}^+]}$$

Для водных растворов величины $\text{p}K_a$ и $\text{p}K_b$ связаны с ионным произведением воды ($\text{p}K_w = 14,00$ при 25°C) уравнением

$$\text{p}K_a + \text{p}K_b = 14,00. \quad (2.82)$$

Аналогичные соотношения справедливы и для неводных растворов.

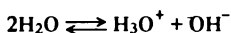
Важное значение в протонной теории имеет представление о *собственной диссоциации* растворителя, происходящей с отщеплением протона. Запишем эту реакцию для нескольких соедине-

Таблица 2.13. Значения pK_s для некоторых растворителей при 25 °C

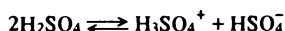
Растворитель	pK_s	Растворитель	pK_s
H ₂ O	14,00	Метанол CH ₃ OH	16,7
NH ₃ (при -33,4 °C)	≈22	Этанол C ₂ H ₅ OH	19,1
Уксусная кислота CH ₃ COOH	12,6	HF	≈10
Муравьиная кислота HCOOH	6,2	Ацетонитрил CH ₃ CN	19,5
H ₂ SO ₄	≈3		

ний, учитывая, что образующийся ион водорода (протон) ввиду чрезвычайно малого размера внедряется в электронные оболочки молекулы растворителя:

для воды



для серной кислоты



Количественной характеристикой собственной диссоциации (ионизации) растворителя является константа K_s – *ионное произведение протонного растворителя*. 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:

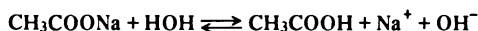
$$[H_3O^+][OH^-] = K_w$$

Аналогичное соотношение, вытекающее из закона действия масс, соблюдается и для всех других растворителей:

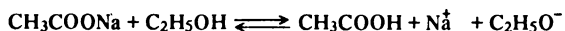
$$[Лионий][Лиат] = K_s.$$

Чем сильнее собственная диссоциация растворителя, тем выше его кислотность. Вместо ионного произведения K_s обычно называют его десятичный логарифм, взятый с обратным знаком, pK_s . В табл. 2.13 приведены значения pK_s для некоторых растворителей.

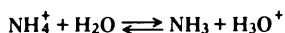
Собственная ионизация воды вызывает гидролиз веществ в водном растворе, например



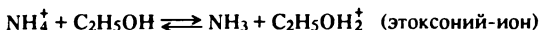
Аналогично этому собственная диссоциация неводных растворителей вызывает сольволиз растворенных веществ, например сольволиз ацетата натрия в этаноле протекает следующим образом:



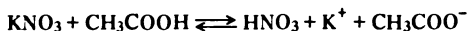
В соответствии с изложенными выше представлениями гидролиз иона аммония протекает согласно уравнению:



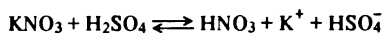
Аналогично происходит его сольволиз в спиртовой среде:



Чем полнее протекает собственная диссоциация растворителя, т. е. чем больше его ионное произведение, тем в большей степени происходит сольволиз веществ в данном растворителе. Например, в водном растворе соли азотной кислоты не подвергаются гидролизу, в растворе же безводной уксусной кислоты идет интенсивный сольволиз:



Еще интенсивнее протекает сольволиз солей, растворенных в безводной серной кислоте:



В этой среде все без исключения соли подвергаются далеко идущему сольволизу.

Другой важной характеристикой растворителя по теории Бренстеда – Лоури 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.

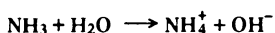
В порядке уменьшения сродства к протону растворители можно расположить в следующий ряд: NH_3 , N_2H_4 , H_2O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, HCN , H_2S , CH_3COOH , HCOOH , HF , H_2SO_4 , HNO_3 , HClO_4 . Как показывает этот ряд, сродство к протону изменяется приблизительно в порядке, обратном изменению констант K . 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*, или *амфолитами* (H_2O , CH_3OH и др.).

Приведенный ряд изменения сродства к протону позволяет сделать важные выводы о проявлении кислотных и основных свойств вещества в различных растворителях.

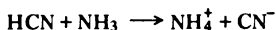
Наибольшим сродством к протону обладает жидкий аммиак. При растворении в нем любого вещества, которое может отдавать протоны, последние присоединяются к молекуле NH_3 , образуя ион аммония NH_4^+ , т. е. любое вещество, способное отда-

вать протоны, в жидком аммиаке реагирует как кислота. Например, при растворении в нем воды происходит реакция

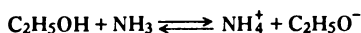


Таким образом вода, растворенная в жидком аммиаке, ведет себя как довольно сильная кислота, и ее можно оттитровать раствором основания. Основаниями в растворе жидкого NH_3 являются амиды щелочных металлов.

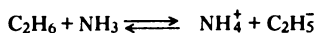
Вещества, которые ведут себя в водном растворе как слабые кислоты, в жидком аммиаке станут сильными кислотами, например



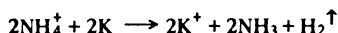
В среде жидкого аммиака сильными кислотами являются также CH_3COOH , H_2S , HF и др. Более того, в среде жидкого NH_3 ведут себя как кислоты такие вещества, которые в водном растворе не проявляют кислотных свойств, например спирты:



Раствор этанола в жидком аммиаке можно титровать как кислоту амидом калия. Даже углеводороды, растворенные в жидком NH_3 , проявляют слабые кислотные свойства:



Поэтому углеводороды можно титровать как кислоты в растворе жидкого аммиака раствором металлического калия, при этом идет реакция:



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. д.), останутся сильными и в жидком аммиаке (сила этих кислот при переходе из водной среды в жидкий аммиак даже несколько уменьшится ввиду того, что диэлектрическая проницаемость жидкого аммиака ниже, 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 . 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 ,

Таблица 2.14. Константы диссоциации некоторых кислот в CH_3COOH при 20°C

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	$1,4 \cdot 10^{-9}$		

H_2SO_4 , HNO_3 , HClO_4 – 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*. Для кислот нивелирующими растворителями являются вещества с большим сродством к протону – жидкий аммиак и его органические производные, а также гидразин, вода.

Рассмотрим поведение кислот и оснований в растворителе с гораздо меньшим сродством к протону, чем у жидкого аммиака и воды, например, в безводной уксусной кислоте.

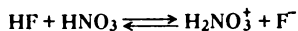
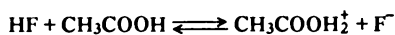
Протон в уксусной кислоте сольватируется очень слабо, поэтому диссоциация кислот в этом растворителе затруднена. Кислоты, сильные в водном растворе, становятся слабыми в уксусной кислоте. В табл. 2.14 приведены константы диссоциации некоторых кислот в среде безводной уксусной кислоты. Все эти кислоты 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 в ≈ 4000 раз слабее хлорной кислоты. Таким образом, в среде уксусной кислоты становятся более заметными различия в силе кислот.

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 выборе соответствующего неводного растворителя проводить анализ и разделение таких веществ, которые в водном растворе ведут себя практически одинаково. Дифференцирующими растворителями для кислот являются уксусная кислота, этанол, ацетон и другие органические растворители, обладающие меньшим сродством к протону, чем вода.

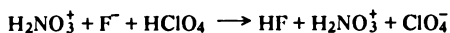
Если для кислот безводная уксусная кислота является дифференцирующим растворителем, то для оснований это нивелирующий растворитель.

Рассмотрим поведение оснований и кислот в безводном фтороводороде, для которого сродство к протону еще меньше, чем у безводной уксусной кислоты. В среде HF вещества не могут реагировать как кислоты (за исключением хлорной кислоты). Зато основные свойства проявляют почти все вещества, содер-

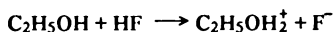
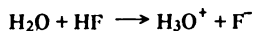
жащие водород. Например, в жидком фтороводороде основаниями будут CH_3COOH и HNO_3 :



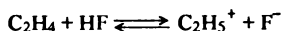
В среде HF азотная кислота реагирует как основание с хлорной кислотой (молекула HNO_3 отбирает протон от HF и в растворе образуются фторид-ионы, которые взаимодействуют с HClO_4):



В безводном HF сильными основаниями являются вода и спирты:



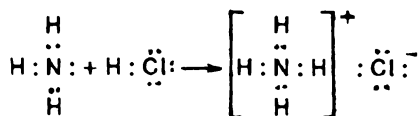
Раствор этанола в этой среде хорошо титруется хлорной кислотой. Даже углеводороды в безводном HF ведут себя как основания, например:



Их можно титровать хлорной кислотой.

3. Электронная теория. Согласно электронной теории, разработанной Льюисом, основание — это соединение, поставляющее электронные пары для образования химической связи, т. е. донор электронных пар; кислота — вещество, принимающее электронные пары, т. е. 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.

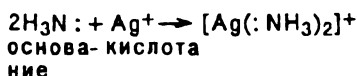
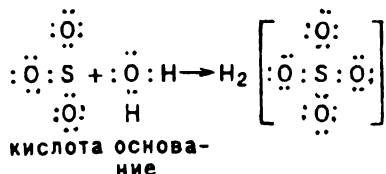
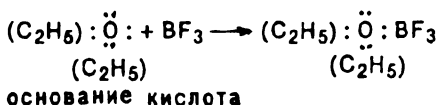
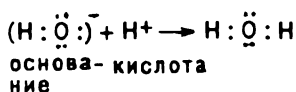
Ниже приведены примеры реакций, которые согласно электронной теории представляют собой кислотно-основное взаимодействие:



основа-кислот
ние



основа-кислот
ние



Таким образом, электронная теория Льюиса рассматривает нейтрализацию в водных растворах (реакция 1), взаимодействие аминов с галогенидами бора (реакция 2), комплексообразование (реакция 6), реакции ангидридов с водой (реакция 5) 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» $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}:\text{BF}_3$; 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 проявляют функции кислоты, а какие — функции основания при взаимодействии друг с другом. Кроме того, они позволяют предсказать особенности поведения веществ в различных растворителях.

Эти теории являются основой кислотно-основного титриметрического анализа — одной из важнейших практических областей аналитической химии.

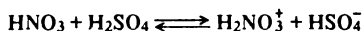
Кислотно-основные реакции имеют ряд специфических черт, которые обуславливают их широкое применение. Такие реакции, как правило, идут быстро даже при низкой температуре, не сопровождаются побочными процессами, не требуют для проведения катализаторов и часто протекают полностью со 100%-ным выходом продукта.

Наряду с методами водного титрования важное значение имеют методы неводного титрования, которые позволяют быстро и точно определять состав таких смесей, которые невозможно анализировать в водных растворах.

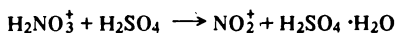
В методах неводного титрования широко используется дифференцирующее действие растворителей. Например, HCl , HNO_3 и HClO_4 в водном растворе являются одинаково сильными кислотами. При титровании основанием смеси этих кислот они реагируют как одно вещество, и нельзя определить, сколько в смеси содержится каждой кислоты. Однако если эту смесь растворить в соответствующем дифференцирующем растворителе, например безводной уксусной кислоте, то можно провести раздельное титрование указанных кислот и найти содержание каждой из них.

Теории кислот и оснований дают истолкование огромного числа реакций с участием 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, принимая протон:



Серная кислота, будучи сильным водоотнимающим агентом, отделяет молекулу H_2O от иона нитроксония H_2NO_3^+ :



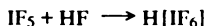
Таким образом, в среде безводной серной кислоты образуется большое количество ионов нитроила NO_2^+ (относительная диэлектрическая проницаемость H_2SO_4 равна 101), которые имеют положительный заряд и поэтому легко могут замещать водород в органических веществах, давая нитросоединения.

Велико значение теории кислот и оснований в области 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 практически важных процессов является фторирование. Этот процесс широко используется в технологии редких элементов, в производстве синтетических материалов и биологически активных препаратов. При исследованиях реакций фто-

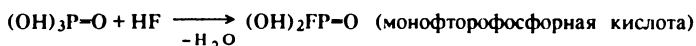
рирования были обнаружены новые, весьма своеобразные соединения, в качестве примеров назовем некоторые из них.

При растворении пентафторида иода IF_5 в безводном HF происходит реакция (аналогичная взаимодействию ангидрида I_2O_5 с водой, дающего HIO_3):

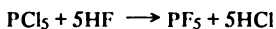


В результате образуется комплексная кислота $\text{H}[\text{IF}_6]$, фторный аналог HIO_3 ; получены многие соли этой кислоты. Данное соединение своеобразно тем, что в его анионе содержатся только атомы галогенов.

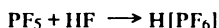
В среде безводного фтороводорода могут быть получены и другие фторзамещенные кислоты. Например, при растворении ортофосфорной кислоты происходит реакция



При дальнейшем действии HF образуется дифторофосфорная кислота. Можно полностью заменить атомы кислорода в ортофосфорной кислоте на фтор, при этом получается $\text{H}[\text{PF}_6]$ – аналог метафосфорной кислоты HPO_3 . Для этого в безводном HF растворяют пентахлорид фосфора PCl_5 , при этом происходит сольволиз:

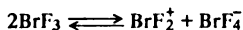


Образующийся пентафторид фосфора PF_5 сразу же присоединяет фтороводород:

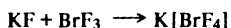


Для кислоты $\text{H}[\text{PF}_6]$ известно много солей.

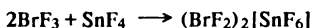
В жидком фториде брома BrF_3 могут быть получены также весьма своеобразные комплексные фториды. Собственная диссоциация этого соединения выражается уравнением



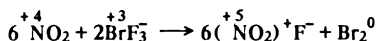
Фторид калия, растворенный в BrF_3 , согласно теории сольво-систем ведет себя как основание:



Получается соль, в анионе которой содержатся только атомы галогенов. Фторид олова(IV) в растворе BrF_3 ведет себя как кислота:



При растворении диоксида азота в BrF_3 происходит реакция окисления-восстановления, аналогичная взаимодействию металлов с водой:

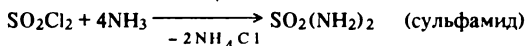
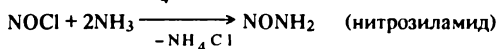
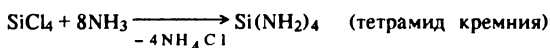


[сравните: $2\text{Na}^0 + 2\overset{+1}{\text{H}}(\text{OH})^- \longrightarrow 2\text{Na}^+(\text{OH})^- + \text{H}_2^0\uparrow$]

Образующийся фторид нитроила NO_2F согласно теории сольво-систем в растворе BrF_3 является основанием. Следовательно, он будет реагировать с кислотами, давая соли: $(\text{NO}_2)\text{BF}_4$, $(\text{NO}_2)\text{AuF}_4$, $(\text{NO}_2)\text{PF}_6$ и др.

Как уже указывалось, весьма своеобразные соединения могут быть получены в среде жидкого аммиака, причем некоторые из них образуются 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 нитриды висмута BiN и таллия Tl_3N . Другими способами приготовить эти соединения не удается.

В заключение приведем примеры аммонолиза, приводящего к образованию весьма своеобразных продуктов:



Таковы лишь некоторые, довольно произвольно выбранные примеры, показывающие, что многообразные химические соединения и реакции укладываются в рамки современных теорий 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 если 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, 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 предложен М. В. Ломоносовым, широко применен Д. И. Менделеевым в работах по изучению плотностей растворов и выделен в самостоятельную научную дисциплину академиком Н. С. Курнаковым.

С помощью методов физико-химического анализа можно изучать более 30 свойств – температуру плавления, плотность, вязкость, электропроводность, давление пара и многие др.

Ограничимся рассмотрением раздела физико-химического анализа, посвященного изучению зависимости температуры кристаллизации (плавления) исследуемой системы от ее состава (термический анализ). Объектами термического анализа могут быть самые разнообразные системы – простые вещества, например металлы, органические соединения, растворы, смеси солей и т. д.

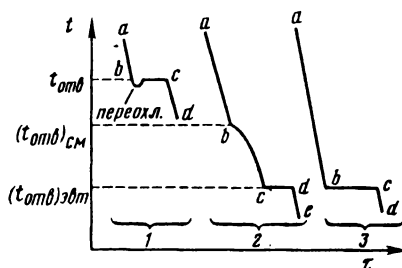
1. Кривые охлаждения. Рассмотрим процесс охлаждения чистого индивидуального жидкого вещества и раствора (расплава).

Графически зависимость между температурой и временем для охлаждения чистой жидкости может быть выражена в виде кривой охлаждения (кривая 1 на рис. 2.32). 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 полностью не отвердеет, температура системы остается постоянной. В точке *c* затвердевает последняя капля жидкости. Далее отвердевшее вещество охлаждается – участок *cd*. Можно осуществить обратный процесс и получить кривую нагревания *dcba*. Приведенная кривая охлаждения характерна для веществ, которые не претерпевают превращений ниже температуры кристаллизации (если при $t < t_{\text{отв}}$ происходят полиморфные превращения, то появляются дополнительные температурные остановки).

Кривая охлаждения раствора (расплава) имеет несколько иной вид, который зависит от природы системы. Рассмотрим простейший случай, когда из бинарного раствора кристаллизуются чистые компоненты. Для охлаждения такого раствора характерна зависимость, представленная кривой 2 на рис. 2.32. 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 при температуре ниже температуры отвердевания чистого вещества. При этом состав жидкости будет изменяться, вследствие чего температура ее отвердевания непрерывно понижается (участок *bc*). Таким образом, кристаллизация жидкой смеси, в отличие

Рис. 2.32. Кривые охлаждения:

1 – чистая жидкость; 2 – раствор, отличающийся по концентрации от эвтектической смеси; 3 – раствор, состав которого совпадает с составом эвтектической смеси



от кристаллизации чистого вещества, растягивается на некоторый температурный интервал.

Увеличивая в растворе долю второго компонента, можно получить раствор, который в момент начала отвердевания будет насыщен относительно обоих компонентов (кривая 3). При его охлаждении начинают кристаллизироваться сразу оба вещества при постоянной температуре (в точке *b*). Этому процессу соответствует горизонтальный участок *bc* на кривой 3 (таким образом, кривая 3 аналогична кривой 1 для чистого вещества). Так как температура кристаллизации 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; поэтому процессу отвечает горизонтальный участок *cd* на кривой 2.

На основании достаточного количества кривых охлаждения строят *диаграмму состояния*, перенося с них точки, отвечающие температурным остановкам или резкому изменению скорости охлаждения, на диаграмму температура – состав. Ниже рассмотрены различные типы диаграмм состояния.

2. Диаграммы состояния систем, состоящих из веществ, не образующих химических соединений. На рис. 2.33 показана диаграмма состояния системы *Sb – Pb*; эти вещества неограниченно растворимы друг в друге в жидком состоянии и не растворимы в твердом состоянии. В верхней части рисунка схематически представлен общий вид диаграммы данного типа. Точка *a* отвечает температуре плавления компонента *A* (сурьма, 631°C), точка *b* – температуре плавления компонента *B* (свинец, 327°C); кривые *aE* и *bE* – кривые кристаллизации соответственно *Sb* и *Pb*.

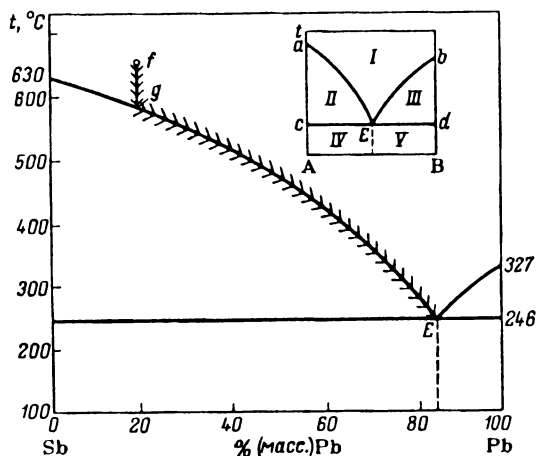


Рис. 2.33. Диаграмма состояния системы веществ (Sb-Pb), образующих эвтектическую смесь

Изменение температуры и состава жидкой фазы показано на диаграмме «елочкой»

Допустим, при 650 °C взята жидкая смесь, состоящая из 80% (масс.) Sb и 20% (масс.) Pb (точка f). При охлаждении в системе не произойдет никаких изменений до тех пор, пока не будет достигнута температура, соответствующая пересечению вертикальной линии, отвечающей охлаждению (кривая 2 на рис. 2.32) с кривой aE кристаллизации Sb (точку g). В этой точке расплав становится насыщенным сурьмой. Поэтому дальнейшее понижение температуры вызовет появление кристаллов Sb, и концентрация сурьмы в оставшемся расплаве начнет уменьшаться.

При этом состав расплава изменяется по кривой gE кристаллизации Sb, пока не будет достигнут состав, соответствующий 83% Pb (246 °C – точка E); этой точке отвечает совместная кристаллизация оставшейся сурьмы и всего взятого свинца с образованием эвтектики. После отвердевания всей системы понижение температуры не приводит к изменению состава фаз.

Если охлаждению подвергать жидкую смесь, состоящую из 83% Pb и 17% Sb, то состав образующейся твердой массы (точка E) будет представлять собой эвтектику (кривая 3 на рис. 2.32). При других соотношениях металлов в исходном расплаве к эвтектике будут примешаны ранее выпавшие крупные кристаллы Sb или Pb.

Из изложенного следует, что диаграмма состояния рассматриваемой системы делится на пять областей: I – раствор (рас-

плав); II – смесь из раствора, насыщенного веществом А (в данном примере – сурьмой), и кристаллов этого вещества; III – смесь из раствора, насыщенного веществом В (свинец), и кристаллов В; IV – твердая смесь эвтектики и кристаллов А (Sb); V – твердая смесь эвтектики и кристаллов В (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*. Эта тонкая смесь кристаллов льда и соли применяется на практике для поддержания постоянной низкой температуры, которая может быть значительно ниже 0°C . Так, эвтектика $\text{H}_2\text{O} - \text{ZnCl}_2$ (51% соли) отвечает температуре -62°C .

3. Диаграммы состояния систем, состоящих 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 химическое соединение, то на диаграмме состояния появляется максимум, отвечающий его составу. Такие диаграммы (рис. 2.34, вариант I) представляют собой как бы сочетание двух диаграмм вида, представленного на рис. 2.33. Как наглядно видно из общей диаграммы (вверху рисунка), в такой системе образуются две эвтектики E_1 и E_2 ; площади под кривыми E_1c и cE_2 – области сосуществования кристаллов химического соединения A_nB_m (в данном примере TeI_4) с растворами, насыщенными им.

Острый максимум свидетельствует о прочности образующегося соединения; оно плавится без разложения (*конгруэнтно*), т. е. подобно чистому веществу. Легкоплавкие металлы могут дать тугоплавкий сплав. Примером служит смесь магния (т. пл. $\text{Mg } 650,9^{\circ}\text{C}$) и сурьмы (т. пл. $\text{Sb } 630^{\circ}\text{C}$), образующая сплав Mg_3Sb_2 с т. пл. 961°C . Кристаллизация соединения A_nB_m в областях, лежащих по обе стороны прямой cc_1 , протекает в неодинаковых условиях; в области слева от нее молекулы A_nB_m находятся в сочетании с молекулами А, справа – в сочетании с молекулами В. Изменение условий кристаллизации графически выражается в том, что точка с 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 образующееся соединение при плавлении частично разлагается, то на диаграмме состояния это отражается в том, что максимум становится округлым, причем с ростом степени непрочности соединения его округлость увеличивается, а высота уменьшается. Действительно, согласно закону Рауля, понижение начала температуры кристаллизации раствора тем значительнее, чем больше концентрация растворенного вещества (в

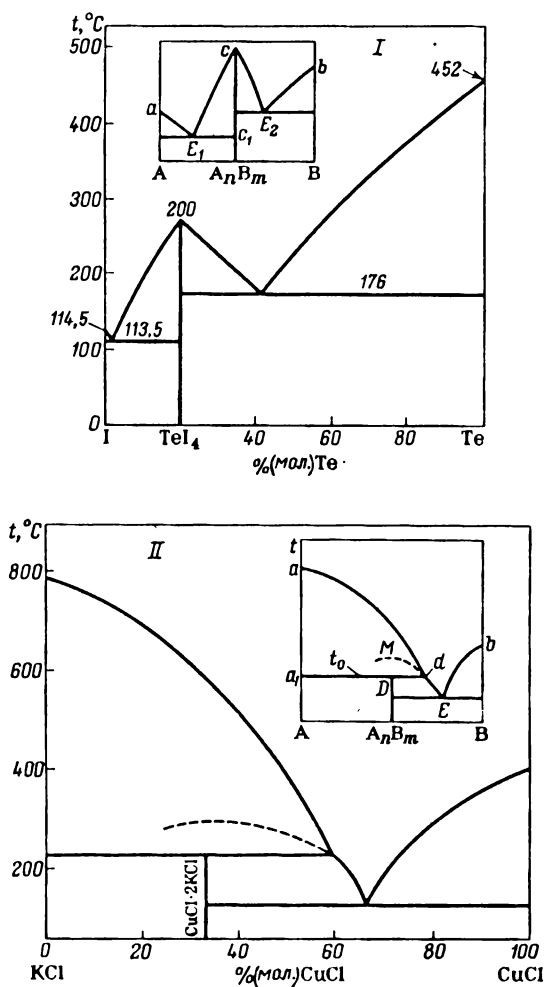
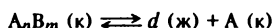


Рис. 2.34. Диаграмма состояния системы веществ, образующих устойчивое (вариант I) и неустойчивое (вариант II) химическое соединение A_nB_m .
Примеры систем: I – Te с образованием TeI_4 (I); KCl – CuCl с образованием K_2CuCl_3 (II)

данном примере содержание свободных иода и теллура в расплаве).

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 варианте II рис. 2.34. Выше температуры t_0 соединение разлагается, т. е. его плавление в точке D сопровождается разделением жидкой фазы на жидкость состава d и кристаллы A (точка a_1), т. е. при t_0 наступает равновесие:



где буквой d обозначена жидкая фаза, содержащая A , B и A_nB_m , состав этой фазы отвечает точке d на диаграмме.

Из рис. 2.34 видно, что образующееся соединение $CuCl \cdot 2KCl$ (K_2CuCl_3) при температуре несколько выше $200^\circ C$ распадается на две фазы: кристаллы KCl и насыщенный раствор, содержащий 60% $CuCl$.

Плавление, при котором составы исходной твердой фазы и получающейся жидкой фазы не совпадают, называется *инконгруэнтным*. Воображаемая кривая кристаллизации химического соединения dM (пунктир) превращается в кривую кристаллизации компонента ad , вследствие чего максимум на диаграмме (точка M) отсутствует.

4. Диаграммы состояния систем, состоящих из веществ, образующих твердые растворы. Вещества, молекулы (атомы) которых обладают близкими размерами и близкой поляризуемостью, и имеющие сходную кристаллическую структуру, кристаллизуются из раствора совместно, образуя непрерывные твердые растворы (изоморфные смеси) – твердую фазу переменного состава. Примерами подобного рода систем служат смеси $Mo-W$, $KBr-KI$, $K_2SO_4-K_2CrO_4$. Они имеют диаграммы состояния, аналогичные диаграмме состояния системы $Ag-Au$, показанной на рис. 2.35.

Диаграмма состояния системы, в которой образуются твердые растворы, состоит из двух кривых. Верхняя кривая (кривая ликвидуса) выражает состав расплава, находящегося в равновесии с кристаллами. Нижняя кривая (кривая солидуса) определяет состав кристаллов, находящихся в равновесии с расплавом. Следовательно, область над кривой ликвидуса отвечает условиям существования жидкой фазы, область под кривой солидуса – условиям существования твердого раствора, область, заключенная между обеими кривыми, соответствует сосуществованию жидкого расплава и смешанных кристаллов. Например, если охлаждать сплав серебра с золотом, содержащий 60% Au (точка a), то из него начинают выделяться смешанные кристаллы, первая порция которых должна содержать 75% Au (точка b_1). В ходе отвердевания состав насыщенного раствора (точка b) изменяется, он соответствует отрезку bc_1 кривой ликвидуса, а состав отвечающей ему твердой фазы – отрезку b_1c кри-

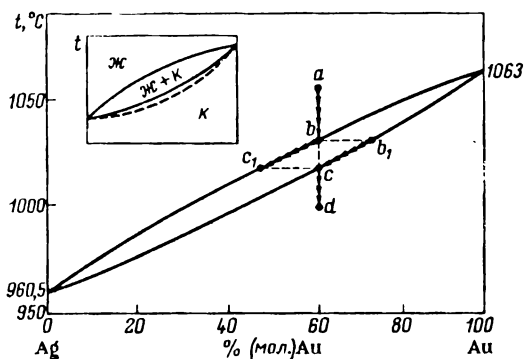


Рис. 2.35. Диаграмма состояния системы веществ, образующих твердые растворы.

Пояснение буквенных обозначений см. в тексте

вой солидуса. Последняя капля жидкости имеет 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 кривая на общем виде диаграммы, показанной в верхней части рисунка) – сказывается медленность изменения состава в твердой фазе; перемешивание расплава в сочетании с медленным охлаждением «подтягивает» ее к равновесной кривой.

Наряду с изоморфными системами, подобными представленной на рис. 2.35, встречаются изоморфные системы, имеющие диаграммы состояния иного вида, например $\text{Cu} - \text{Ag}$, $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ag}_2\text{S}$, $\text{KI} - \text{KBr}$, $\text{NaOH} - \text{KOH}$, $\text{KBO}_2 - \text{NaBO}_2$, $\text{CaSiO}_3 - \text{SrSiO}_3$ (рис. 2.36, вариант I), $\text{Ni} - \text{Mn}$ и $\text{Mn} - \text{Cu}$ (рис. 2.36, вариант II). Они представляют собой как бы две диаграммы, подобные изображенной на рис. 2.35, «сросшиеся» в точке экстремума.

Смыкание кривых ликвидуса и солидуса (точка e) означает тождественность составов сосуществующих фаз. Охлаждение любых смесей, представленных на рис. 2.36, кроме смеси состава e , 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. 2.36, I). Охлаждение же смеси состава, соответствующего точке e , приводит к отвердеванию всей системы при неизменности состава. Поэтому для них кривая охлаждения подобна кривой I на рис. 2.32. Аналогичные рассуждения применимы и к процессам нагревания (рис. 2.36, II).

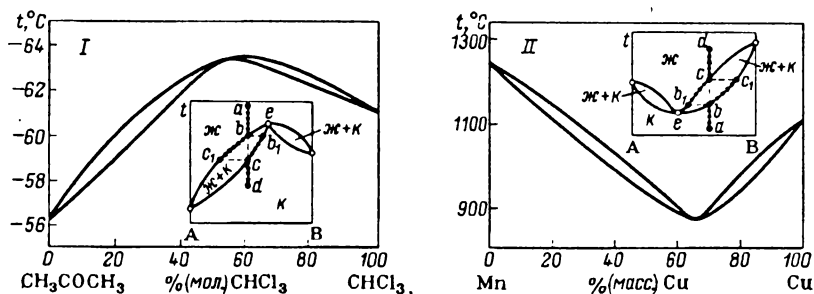


Рис. 2.36. Диаграмма состояния систем веществ, образующих твердые растворы с максимумом (I) и минимумом (II) температур плавления:

a – состав нагреваемого твердого раствора; b_1 – состав первой капли; c_1 – состав последнего кристалла; b_1c_1 – кривая составов «тающих» кристаллов; b_1c – кривая составов равновесных кристаллов жидких растворов (на варианте II)

Кратко рассмотрим связь типа диаграммы состояния с положением элементов в периодической системе элементов. Многие химически подобные вещества часто имеют 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. 2.37. Отличие свойств Li от свойств других металлов IA 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 обуславливает неограниченную взаимную растворимость жидких компонентов: диаграмма состояния для системы Na – Rb имеет вид, аналогичный представленной на рис. 2.33. Еще больше сходство у K, Rb и

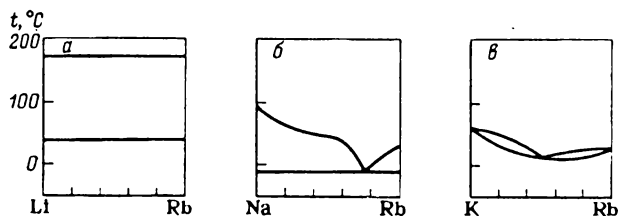


Рис. 2.37. Диаграммы состояния систем некоторых щелочных металлов при полной нерастворимости металлов в кристаллическом и жидком состояниях (а), при полной растворимости в жидком и полной нерастворимости в кристаллическом состояниях (б) и при полной растворимости в кристаллическом и жидком состояниях (в)

Cs, поэтому они образуют изоморфные смеси, т. е. их диаграммы имеют вид как на рис. 2.36, II. Такой же вид имеет диаграмма для Cu и Ag, а для Ag и Au (сказывается лантаноидное сжатие) она приобретает простейшую форму (см. рис. 2.35).

Другой пример закономерного изменения диаграмм состояния дают системы $\text{ScCl}_3 - \text{MCl}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$). При переходе от лития к цезию происходит закономерное изменение типа и характера диаграммы, в частности увеличивается число компонентов, расширяется область концентраций, в которой кристаллизуются бинарные соединения, повышается их устойчивость.

Часть третья

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

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). Последняя глава посвящена химии лантаноидов и актиноидов.

Приведенные сведения по химии элементов подразделены на основной текст и дополнения.

В дополнениях вещества классифицированы по степеням окисления рассматриваемого элемента. В тех случаях, когда определение степени окисления затруднено, ее обычно считают нулевой.

При описании свойств веществ используются следующие сокращения и обозначения:

Э	— элемент	разл.	— разлагается
М	— металл	уст.	— устойчивый
Р	— органический радикал	возг.	— возгоняется
Г	— галоген	конц.	— концентрированный
Еп	— этилендиамин $C_2H_8N_2$	т. пл.	— температура плавления
Ру	— пиридин C_5H_5N	т. кип.	— температура кипения
ТГФ	— тетрагидрофуран C_4H_8O	т. разл.	— температура разложения
(г)	— газообразный	к. ч.	— координационное число
(ж)	— жидкий	<i>t</i> и <i>p</i> над	— соответственно нагре-
(к)	— кристаллический	стрелкой в	вание и давление
(ам)	— аморфный	уравнениях	
(стекл)	— стекловидный	реакций	
(р)	— растворенный	реш.	— решетка (кристаллическая)
раств.	— растворяется	<i>w</i>	— степень окисления
окт.	— октаэдрический	ρ	— плотность
тетр.	— тетраэдрический	<i>d</i>	— межатомное расстояние
ромб.	— ромбический	μ	— дипольный момент
тригон.	— тригональный		

Агрегатное состояние веществ (к), (ж), (г) указано для стандартных условий. Если приведены 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 значит, оно бесцветно.

ГЛАВА 7

ХИМИЯ *s*- и *p*-ЭЛЕМЕНТОВ

Соединения *s*- и *p*-элементов проявляют общие закономерности в свойствах, что объясняется прежде всего сходством электронного строения их атомов, а именно, все электроны внешнего слоя являются валентными и принимают участие в образовании химических связей. Поэтому максимальная степень окисления этих элементов в соединениях равна числу электронов во внешнем слое и соответственно равна номеру группы, в которой находится данный элемент.

Другая общая особенность электронного строения s - и p -элементов состоит в том, что после отделения электронов внешнего слоя остается ион, имеющий конфигурацию атома благородного газа $1s^2$ или ns^2np^6 ; для p -элементов четвертого и следующих периодов образуется ион, имеющий 18-ти электронную оболочку $ns^2np^6nd^{10}$. У таких ионов не проявляются специфические эффекты, объясняемые теорией кристаллического поля (см. разд. 2.7), связанные с симметрией d -орбиталей. У ионов с электронной конфигурацией атома благородного газа d -электронов на внешнем слое нет, а у ионов с 18-ти электронной оболочкой все d -орбитали заполнены и невозможен переход d -электронов с t_{2g} -орбитали на орбиталь e_g (в октаэдрическом окружении), а также невозможно образование донорно-акцепторных связей с участием свободных d -орбиталей.

Подавляющее большинство соединений s - и p -элементов (в отличие от соединений d -элементов) бесцветно, так как исключен обуславливающий окраску переход d -электронов с низких энергетических уровней на более высокие по энергии. Окраска некоторых соединений s - и p -элементов объясняется не эффектами кристаллического поля, а другими причинами. Такие окрашенные соединения, как PbS — черный, PbI_2 — желтый, Sb_2S_3 — оранжевый, содержат сильно поляризуемые ионы, поляризация вызывает расщепление энергетических уровней s - и p -электронов, что аналогично воздействию кристаллического поля на d -электроны. Аналогичное появление близко лежащих энергетических уровней, переходы между которыми соответствуют энергии квантов видимого света, обусловлено делокализацией электронов, образующих связи между несколькими атомами (этим объясняется окраска графита, серы, селена, теллура, NO_2 , O_3 и некоторых других соединений p -элементов). Следует отметить, что окрашенные вещества составляют лишь небольшую долю от общего числа соединений s - и p -элементов.

Еще один общий характерный признак, связанный с образованием s - и некоторыми p -элементами высокостабильных «благородногазовых» ионов — значительная доля ионной связи в соединениях этих элементов. Соединения элементов подгрупп IA и IIA — типичные соли, в водном растворе они практически полностью диссоциируют на ионы, не подвержены гидролизу по катиону (кроме солей Be^{2+} и Mg^{2+}).

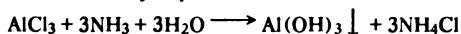
Для ионов s - и p -элементов мало характерно комплексообразование, они не образуют высокостабильные комплексы, что свойственно для d -элементов. Лигандами, которые более или менее прочно удерживаются в комплексах s - и p -элементов, могут быть сравнительно небольшие полярные молекулы H_2O и NH_3 или наименьшие по радиусу ионы F^- (частицы H_2O , NH_3 , F^- — электронные аналоги, изoeлектронны атому Ne).

Кристаллические комплексы s - и p -элементов с лигандами H_2O — кристаллогидраты — известны с глубокой древности для многих солей: $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ — мирабилит, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ — бора, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ — квасцы, $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ — карналлит и др. Кристаллогидраты имеют почти все хорошо растворимые соли s - и p -элементов. Если кристаллогидрат не образуется при комнатной температуре, то он часто может выделиться при охлаждении раствора. Например, $NaCl$ кристаллизуется без воды при комнатной температуре, но при температуре менее $0,15^\circ C$ выделяется кристаллогидрат $NaCl \cdot 2H_2O$. Молекулы H_2O в кристаллогидратах обычно группируются вокруг катиона, но иногда полностью окружают и анион. Так, кристаллы выделяющегося ниже $-3,4^\circ C$ гидрата $MgCl_2 \cdot 12H_2O$ состоят из октаэдров $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ и $[Cl(H_2O)_6]^-$, имеющих общие вершины — молекулы H_2O .

Следствие малого заряда иона и большого радиуса иона щелочные металлы наименее склонны к образованию комплексов, в том числе и аквакомплексов.

Аминок комплексы s - и p -элементов почти также многочисленны, как и аквакомплексы, однако они менее изучены, так как образуются в среде до сих пор необычного растворителя — жидкого аммиака. В водной среде аминок комплексы s - и p -элементов разрушаются, превращаясь в аквакомплексы,

так как молекула H_2O более полярна, чем молекула NH_3 . Кроме того, действие NH_3 в водном растворе часто вызывает осаждение гидроксида, так как раствор аммиака имеет щелочную реакцию:



Аминок комплексы d -элементов вследствие эффектов кристаллического поля, наоборот, обычно прочнее аквакомплексов и обычно стабильны в водном растворе аммиака, хотя и возможны реакции, подобные приведенной выше.

Известно также много комплексных фторидов (иногда и других комплексных галогенидов) s - и p -элементов, например $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$, $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$, $\text{K}[\text{BiF}_4]$, $\text{K}[\text{I}_3]$.

Вследствие отсутствия у атомов s - и p -элементов валентных d -электронов для этих элементов неизвестны карбонилы, π -комплексы и сэндвич-соединения, характерные для d -элементов.

7.1. ПОДГРУППА 1А (ЛИТИЙ, НАТРИЙ, КАЛИЙ, РУБИДИЙ, ЦЕЗИЙ, ФРАНЦИЙ)

1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения. Элементы подгруппы 1А — щелочные металлы — всегда проявляют степень окисления +1. Важнейшие соединения щелочных металлов: LiCl , LiH , $\text{Li}[\text{AlH}_4]$, Na_2O_2 , NaCl , Na_2CO_3 , NaOH , Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, NaNO_3 , KCl , KOH , K_2CO_3 , RbCl , CsCl и др.

2. Природные ресурсы. Содержание в земной коре составляет: Li $6,5 \cdot 10^{-3}\%$; Na $2,6\%$; K $2,5\%$; Rb $1,5 \cdot 10^{-2}\%$; Cs $6,5 \cdot 10^{-4}\%$. Соединения Na и K очень распространены, а Li , Rb , Cs — редкие элементы. Рубидий и цезий относятся к рассеянным элементам, их соединения — спутники калиевых минералов. Франция в природе ничтожно мало (один из изотопов Fr является продуктом α -распада актиния; ${}^{227}\text{Ac} = {}^{223}\text{Fr} + {}^4_2\text{He}$).

В свободном состоянии щелочные металлы не встречаются. Они находятся, главным образом, в виде алюмосиликатов, например $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ — натриевый полевой шпат, или альбит, $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ — калиевый полевой шпат, или ортоклаз.

Значительные количества соединений натрия и калия растворены в воде океанов, морей, озер. Содержание NaCl в океанской воде составляет $\approx 2,5\%$ (оно непостоянно и зависит от участка акватории). В больших количествах встречаются минералы, образовавшиеся в результате высыхания морской воды: NaCl — галит, или каменная соль, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — мирабилит, KCl — сильвин, смесь KCl и NaCl — сильвинит, $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — карналлит. Толщина пластов каменной соли иногда бывает более километра. Указанные минералы имеют большое промышленное значение. Встречаются залежи солей NaNO_3 , $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и других растворимых в воде соединений натрия. В золе наземных растений содержится K_2CO_3 , в золе водорослей — Na_2CO_3 .

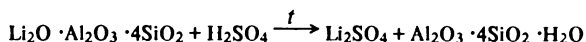
Литий находится в основном в виде алюмосиликатов и алюмофосфатов. Из литиевых минералов наиболее важны сподумен $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$, амблигонит LiAlPO_4F (или LiAlPO_4OH), лепидолит (литиевая слюда) — алюмосиликат лития и калия, содержащий, кроме того, 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 содержится в поллуците $4\text{Cs}_2\text{O} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 18\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

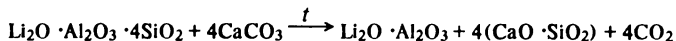
3. Получение. Поскольку содержание лития в рудах мало, их предварительно обогащают, главным образом методом флотации. Для вскрытия* концентрата используют следующие методы:

* Вскрытие — процесс, с помощью которого добываемый элемент переводят в растворимую или другую удобную для дальнейшей переработки форму.

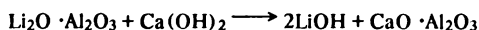
1) сернокислотный метод



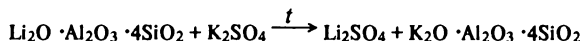
2) известковый метод



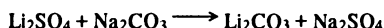
с последующим выщелачиванием водой*, при котором происходит взаимодействие алюмината лития с гидроксидом кальция, образовавшимся при разложении избытка CaCO_3



3) сульфатный метод



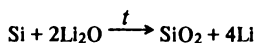
с последующим выщелачиванием и осаждением карбоната



Действием кислоты HCl на Li_2CO_3 получают хлорид лития LiCl , используемый для производства лития.

Металлический литий получают электролизом расплавленной смеси солей LiCl и KCl (или CaCl_2), взятых в соотношении, близком к эвтектическому (анод – графит, катод – железо).

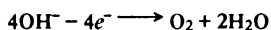
Еще один возможный промышленный способ получения лития основан на реакции восстановления оксида:



При этом обычно берут не чистые вещества Li_2O и Si , а содержащие их материалы (литиевые минералы и сплав ферросилиций). В качестве восстановителя применяют также алюминий. Особо чистый литий готовят электролизом эвтектической смеси $\text{LiCl} - \text{LiBr}$.

Основной способ производства натрия – электролиз расплавов, содержащих хлорид натрия. Использовать в качестве сырья чистый NaCl невозможно, поскольку разность между т. пл. NaCl (801°C) и т. кип. Na (883°C) невелика, давление насыщенного пара натрия при т. пл. NaCl близко к атмосферному, и это приводит к большой потере натрия вследствие испарения. Но, главное, при высоких температурах нельзя собрать без потерь 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.

Второй по значимости способ производства натрия – электролиз расплава NaOH (т. пл. 321°C). Металлический Na выделяется на катоде (железо), на аноде (никель) происходит реакция

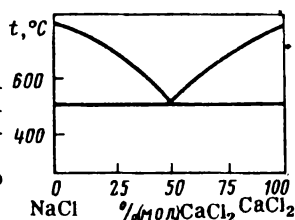


Достоинство метода – низкая температура процесса и возможность получения натрия высокой чистоты, недостаток – дорогостоящее сырье. В настоящее время этот метод применяют в меньших масштабах.

Методы, используемые для производства натрия, нельзя применить для

* Выщелачиванием в химической технологии называют такую химическую обработку материала, в результате которой нужная составная часть его переходит в раствор. Название «выщелачивание» условно, извлекаемое или растворяющее вещество может не быть щелочью.

Рис. 3.1. Диаграмма состояния системы NaCl–CaCl₂

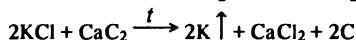
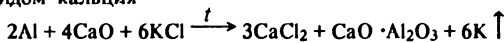


получения калия вследствие его высокой реакционной способности, в частности сильной окисляемости растворенным в расплаве кислородом. Разработано несколько способов получения калия:

1) восстановление калия из расплавленного КОН или KCl натрием;

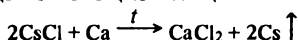
2) электролиз расплава KCl–K₂CO₃ (катод – жидкий свинец) с последующей отгонкой калия из сплава со свинцом;

3) восстановление хлорида калия при нагревании в вакууме с алюминием, кремнием, карбидом кальция

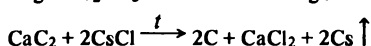
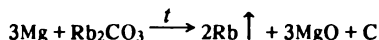


Литий, натрий и калий получают в промышленности в больших количествах. Мировое производство натрия составляет сотни тысяч тонн в год.

Удобным методом получения рубидия и цезия является термическое восстановление их из хлоридов с помощью кальция в вакууме:



Легколетучие рубидий и цезий при этом отгоняются. Можно использовать также процессы



Очищают Na, K, Rb, Cs вакуумной перегонкой.

Металлические Li, Na, K хранят в герметичной железной таре, Rb и Cs – в запаянных стеклянных ампулах. Небольшие количества Li, Na, K в лаборатории хранят в керосине (Li в нем плавает).

4. Свойства. 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, хотя и вполне заметную. Хранящиеся под слоем керосина щелочные металлы обычно покрыты пленкой из оксидов и пероксидов (литий – смесью нитрида и оксида).

Литий по мягкости приблизительно такой же, как свинец, натрий – 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.

На воздухе щелочные металлы легко окисляются (Rb и Cs самовозгораются), реакция ускоряется под действием влаги. В совершенно сухом кислороде при комнатной температуре натрий не окисляется и сохраняет блестящую поверхность.

Некоторые свойства щелочных металлов указаны в табл. 3.1.

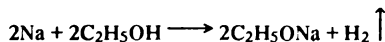
Работа со щелочными металлами требует большой осторожности, так как они легко загораются, бурно реагируют с водой и многими другими веществами.

Следует иметь в виду, что при длительном хранении в керосине калий покрывается слоем надпероксида, поэтому при разрезании металла надпероксид может интенсивно реагировать с металлом, что может вызвать загорание и разбрызгивание горячей массы. Остатки щелочных металлов после рабо-

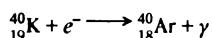
Таблица 3.1. Некоторые свойства щелочных металлов

Металл	T. пл., °C	T. кип., °C	ρ , г/см ³	Стандартный электродный потенциал φ° , В
Li	180,5	1337	0,539	-3,045 (Li ⁺ /Li)
Na	97,8	883	0,968	-2,714 (Na ⁺ /Na)
K	63,6	760	0,862	-2,924 (K ⁺ /K)
Rb	39,5	685	1,525	-2,925 (Rb ⁺ /Rb)
Cs	28,4	668	1,904	-2,923 (Cs ⁺ /Cs)

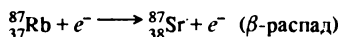
ты уничтожают, бросая их малыми порциями в этанол, при этом образуется алкоголь



Калий и рубидий имеют природные радиоактивные изотопы ^{40}K и ^{87}Rb , периоды полураспада составляют соответственно $1,32 \cdot 10^9$ и $4,8 \cdot 10^{10}$ лет. Эти изотопы претерпевают превращения:



(происходит захват ядром ближайшего к нему электрона с K-слоя),



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 изотоп $^{223}_{87}\text{Fr}$ — радиоактивен, период полураспада 21 мин.

Щелочные металлы растворяются в жидком аммиаке, разбавленные растворы — синие, концентрированные — похожи на бронзу. Эти растворы содержат сольватированные электроны и поэтому обладают металлической проводимостью (подробнее см. разд. 7.5.1).

Строение внешних валентных электронных оболочек * атомов элементов IA подгруппы ns^1 . 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 электронную конфигурацию атома благородного газа.

Энергия, затрачиваемая при образовании соединений элементов подгруппы IA на превращение атома в катион, компенсируется энергией, выделяемой при взаимодействии ионов. В растворах, где ионы разбавлены, они окружены прочно связанными молекулами H_2O , т. е. стабилизированы благодаря сильно экзотермическому процессу сольватации.

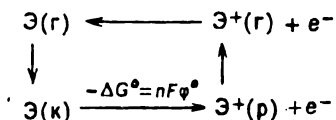
Переход электрона из оболочки атома благородного газа на более высокий энергетический уровень требует очень высокой затраты энергии, которая не может быть компенсирована энергией образования химической связи, поэтому щелочные металлы не проявляют других степеней окисления, кроме +1.

* Внутренними электронными оболочками принято считать электронные оболочки, имеющиеся у предшествующего данному элементу благородного газа.

Поскольку электронная оболочка атомов благородных газов очень устойчива, большинство соединений щелочных металлов бесцветно (если бесцветен анион).

Все щелочные металлы — очень сильные восстановители, их стандартные электродные потенциалы φ° отрицательные и имеют большое абсолютное значение. Литий имеет наибольшее отрицательное значение электродного потенциала ($-3,045$ В), соответствующее потенциалу окислительно-восстановительной пары Li^+/Li в водном растворе. Это обусловлено более высокой энергией гидратации ионов Li^+ по сравнению с ионами других щелочных металлов (ион Li^+ из всех ионов щелочных металлов имеет наименьший радиус).

Окислительно-восстановительный потенциал пары Li^+/Li в расплавленных средах; наоборот, минимален по абсолютному значению среди φ° для щелочных металлов. Близость значений φ° других щелочных металлов объясняется компенсацией энергий сублимации, ионизации и гидратации в цикле



Пары щелочных металлов состоят преимущественно из атомов; в газовой фазе также содержится 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 молекулах Э_2 обусловлена тем, что электронами заполняется только одна связывающая орбиталь, образующаяся в основном из s -орбиталей валентных электронов атомов*.

В ряду $\text{Li} - \text{Cs}$ свойства соединений обычно изменяются в одном направлении в зависимости от порядкового номера элемента Z , причем это изменение замедляется с ростом Z . Однако обнаруживаются и более сложные закономерности. Так, в ряду иодидов температура плавления проходит через максимум (KI) — сказывается противоположное влияние ослабления поляризующего действия катиона и увеличения межионного расстояния. Другой пример: если в ряду $\text{LiI} - \text{RbI}$ и $\text{LiBr} - \text{RbBr}$ значения энтальпии образования ΔH_f° становятся более отрицательными, то для ЭCl зависимость ΔH_f° от Z сложная (два слабо выраженных минимума для KCl и CsCl), а для ЭF , ЭН и $\text{Э}_2\text{O}$ значения ΔH_f° с ростом Z становятся более положительными. Подобные «нарушения», характерные и для ΔG_f° , обусловлены различным изменением разности $\Delta = U_0 - (\Delta H_{\text{субл}} + \Delta H_{\text{иониз}})$ в ряду этих соединений (U_0 — энергия кристаллической решетки).

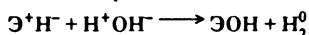
Связь в молекулах большинства соединений щелочных металлов близка к ионной, причем отклонение эффективного заряда от единицы уменьшается при переходе от соединений лития к соединениям цезия. В расплавленном состоянии соединения щелочных металлов, как правило, ионизированы и проводят электрический ток. 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 ЭН. Это твердые кристаллические вещества, имеющие ионную решетку, причем анионом является гидрид-ион H^- . Об отри-

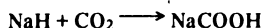
* Чистой σ_{ss} -связи отвечает межатомное расстояние $d(\text{Li} - \text{Li}) = 277,5$ пм, в действительности $d(\text{Li} - \text{Li}) = 267,2$ пм. Некоторое укорочение (следовательно, и упрочнение) связи обусловлено примесью p -состояния электронов. Аналогичное явление наблюдается и для некоторых других соединений s -элементов.

кательном заряде водорода в гидридах свидетельствует тот факт, что при электролизе LiH (в расплавленном состоянии или в растворе в жидком NH₃) водород выделяется на аноде. Термическая стойкость гидридов уменьшается от LiH к CsH.

Гидриды щелочных металлов – сильные восстановители. С водой они энергично реагируют с выделением водорода

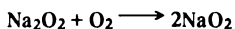


При нагревании NaH в атмосфере CO₂ образуется формиат натрия



Реакционная способность гидридов ЭН значительно увеличивается при переходе от LiH к CsH.

Все щелочные металлы весьма энергично реагируют с кислородом. При избытке кислорода литий образует оксид Li₂O (с небольшой примесью пероксида Li₂O₂), натрий – пероксид Na₂O₂, а K, Rb, Cs – надпероксиды ЭО₂. Надпероксид натрия получается по реакции, протекающей при 500 °C и давлении 30 МПа



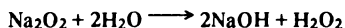
Оксиды Na₂O, K₂O, Rb₂O, Cs₂O могут быть получены при недостатке кислорода или спекании в стехиометрических количествах металла и пероксида. Оксиды Li₂O и Na₂O – бесцветные, K₂O и Rb₂O – желтые, Cs₂O – оранжевый (при увеличении размера иона, а следовательно, и его поляризуемости, соединения становятся окрашенными).

Пероксиды Э₂O₂ содержат диамагнитный ион O₂²⁻, $d(\text{O}-\text{O}) = 150$ пм, надпероксиды ЭО₂ – парамагнитный ион O₂⁻, $d(\text{O}-\text{O}) = 133$ пм. Эти ионы отличаются от нейтральной молекулы O₂, $d(\text{O}-\text{O}) = 121$ пм, наличием соответственно двух и одного электронов на разрыхляющих орбиталях π^*2p .

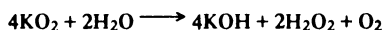
Надпероксид KO₂ имеет кристаллическую решетку, аналогичную решетке KCl (структурный тип NaCl), в которой положения ионов Cl⁻ занимают ионы O₂⁻.

Пероксиды и надпероксиды щелочных металлов – сильные окислители. Горючие вещества (алюминиевый порошок, древесные опилки и др.), смешанные с Na₂O₂, дают яркую вспышку при поджигании. Реакцию можно вызвать также введением в смесь небольшого количества воды или H₂SO₄.

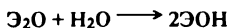
Пероксиды являются солями пероксида водорода H₂O₂. Кислотные свойства H₂O₂ выражены очень слабо, и пероксиды при растворении в воде подвергаются почти полному гидролизу



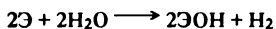
Образующийся пероксид водорода в щелочном растворе быстро разлагается на воду и кислород. При взаимодействии надпероксидов с водой получают H₂O₂ и кислород



Оксиды щелочных металлов энергично взаимодействуют с водой, образуя гидроксиды



Еще более активно реагируют с водой непосредственно щелочные металлы



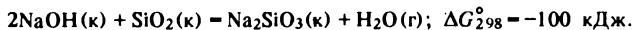
Интенсивность взаимодействия с водой значительно увеличивается в ряду Li – Cs; реакция с водой Rb и Cs протекает со взрывом.

Гидроксиды щелочных металлов – бесцветные кристаллические вещества. Они сравнительно легкоплавки 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 CO₂; если при их хранении не принимать мер предосторожности, они всегда будут содержать примесь H₂O (в виде кристаллогидратов NaOH·H₂O и др.) и карбонатов. Для обезвреживания щелочи сильно нагревают в атмосфере, свободной от CO₂; от примеси карбонатов освобождают перекристаллизацией из этанола, в котором карбонаты практически нерастворимы. Однако в большинстве случаев небольшая примесь H₂O и карбонатов не мешает использованию щелочей и указанную очистку не проводят.

Щелочи при плавлении разрушают стекло и фарфор:

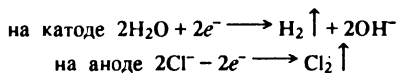


При доступе кислорода щелочи разрушают платину, их плавят в сосудах из серебра, никеля или железа, хранят в полиэтиленовых сосудах. Растворы щелочей нельзя долго хранить в посуде с шлифованными стеклянными пробками и кранами, которые «прилипают» к шлифу (вследствие взаимодействия щелочи со стеклом, а также образования карбонатов при действии CO₂ 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 защитные очки.

Гидроксиды ЭОН (за исключением LiOH) термически устойчивы до температуры более 1000 °C, LiOH разлагается при температуре красного каления на Li₂O и H₂O.

Из щелочей наибольшее практическое значение имеет едкий натр. Его получают в основном электролизом раствора NaCl. При этом применяют железные катоды и аноды из графита. Вместо графитовых анодов используют также титановые, покрытые тонким слоем смеси оксидов рутения и титана; у этих анодов значительно больший срок службы. Для предотвращения смешивания продуктов электролиза катодное и анодное пространства разделяют асбестовой диафрагмой. При электролизе происходят следующие процессы:



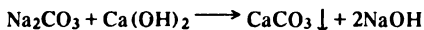
На катоде происходит восстановление H₂O, а не Na⁺, так как потенциал φ° первого процесса более положителен, в результате у катода накапливается NaOH. Выделяющийся на аноде хлор является таким же ценным продуктом, как и щелочь.

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, образующий интерметаллиды с ртутью, что делает φ° натрия более положительным (получается амальгама). Из электролизера амальгама поступает 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.

Недостаток данного метода — использование сильно ядовитой ртути, пары и мельчайшие брызги которой попадают в отходящие газы — Cl₂ и H₂. Возникают труднорешаемые проблемы газоочистки и сброса ее отходов. В современных производствах вместо ртутного способа используют дающие чистый NaOH электролизеры с полимерными мембранами.

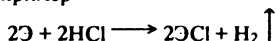
Некоторое количество NaOH получают методом, известным еще алхими-

кам — нагреванием раствора соды с известковым молоком [взвесь $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в воде]



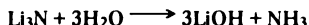
Для получения NaOH используют также ферритный способ (см. разд. 8.6).

Все щелочные металлы реагируют с кислотами, при этом выделяется водород и образуются соли, например



Сильно экзотермичные реакции щелочных металлов с галогенами приводят к образованию галогенидов ЭГ. При нагревании с серой образуются сульфиды $\text{Э}_2\text{S}$ и полисульфиды $\text{Э}_2\text{S}_n$ [максимальные значения n равны 2 (Li), 5 (Na) и 6 (K, Rb, Cs)]. Для получения сульфидов щелочных металлов можно использовать также реакцию нейтрализации щелочей сероводородом, при избытке H_2S получаются гидросульфиды ЭHS (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



Нитриды других щелочных металлов могут быть получены из их паров и азота в электрическом разряде. Они малоустойчивы.

Щелочные металлы с многоосновными кислотами образуют средние соли ($\text{Э}_2\text{CO}_3$, $\text{Э}_2\text{SO}_3$, $\text{Э}_2\text{SO}_4$, $\text{Э}_3\text{PO}_4$ и т. д.) и кислые (ЭHCO_3 , ЭHSO_3 , ЭHSO_4 , $\text{ЭH}_2\text{PO}_4$, $\text{Э}_2\text{HPO}_4$, ЭHS 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. Например, гидросульфаты могут содержать анионы $(\text{HSO}_4)_2^{2-}$, $\text{H}_4(\text{SO}_4)_5^{6-}$, $\text{H}_6(\text{SO}_4)_8^{12-}$, которые образуются в результате соединения «простых» анионов $(\text{SO}_4)^{2-}$, HSO_4^- водородными связями.

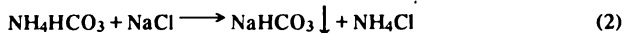
Соли щелочных металлов (за исключением Li) обычно хорошо растворимы в воде. Малорастворимых солей известно немного, среди них используемые в качественном и количественном анализе такие реагенты, как

$\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$	гексагидроксостибат(V) натрия [гексагидроксоантимонат(V) натрия]
$\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	гидротартрат калия
KClO_4	перхлорат калия
$\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$	гексанитрокобальтат(III) калия и натрия
$\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$	гексахлороплатинат(IV) калия
$\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ацетат натрия, цинка и уранила

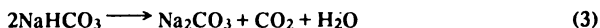
Растворимость солей щелочных металлов с повышением температуры, как правило, возрастает. В ряду солей Li — Cs тенденция к образованию кристаллогидратов уменьшается (их известно много для лития, меньше — для натрия и совсем мало — для других щелочных металлов), что обусловлено ростом радиуса ионов Э^+ . В кристаллогидратах ионы 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, 6, 7, 7.

Из солей щелочных металлов большое практическое значение имеет карбонат натрия Na_2CO_3 (техническое название — кальцинированная сода). Ее получают из хлорида натрия по аммиачному способу, предложенному в 1863 г. Сольве (Бельгия).

В водный раствор, содержащий NaCl и NH₃, пропускают газообразный CO₂, при этом происходят реакции



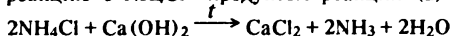
Реакция (2) протекает в направлении слева направо благодаря сравнительно малой растворимости гидрокарбоната натрия NaHCO₃ в воде (≈ 9 г на 100 г H₂O при 20 °C). Соль NaHCO₃ отделяют от раствора и нагревают



Выделяющийся CO₂ возвращают в процесс. Дополнительно для реакции (1) подают диоксид углерода CO₂, получаемый обжигом известняка:

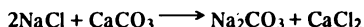


На образовавшийся оксид кальция действуют водой и полученный гидроксид Ca(OH)₂ вводят в реакцию с NH₄Cl – продуктом реакции (2)



Выделяющийся аммиак вводят в реакцию (1).

Если суммировать рассмотренные процессы, то можно записать следующее уравнение реакции:



Однако в водном растворе эта реакция не происходит, наоборот, идет обратный процесс. Тем не менее, если проводить реакцию через несколько отдельных стадий, удастся получить Na₂CO₃. 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 CO₂, поэтому $\Delta S \gg 0$).

При получении соды по методу Сольве единственным отходом является CaCl₂. 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 литий ближе к магнию, чем к щелочным металлам (проявление диагонального сходства элементов в периодической системе). Подобно соответствующим соединениям магния, малорастворимы в воде LiF (аналитическая реакция на катионы Li⁺), Li₂CO₃, Li₃PO₄. Гидроксид лития растворим менее других гидроксидов щелочных металлов (12 г LiOH на 100 г H₂O при 20 °C). Как и магний, литий взаимодействует с азотом, давая нитрид Li₃N, и сравнительно легко (в отличие от других щелочных металлов) образует с углеродом ацетиленид Li₂C₂, а с кремнием – силициды Li₄Si и др.

Кислородсодержащие соединения лития (LiOH, LiNO₃, Li₂CO₃) при нагревании разлагаются с образованием оксида Li₂O



Эта реакция обусловлена сильным притяжением небольшого иона Li⁺ к кислороду соответствующих анионов (при нагревании нитратов других щелочных металлов сначала образуется нитрит ЭNO₂).

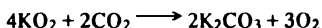
Малый радиус иона Li⁺ обуславливает возможность координации лигандов вокруг этого иона, образование большого числа двойных солей*, различных

* Примером двойных солей, содержащих литий, являются двойные сульфаты ЭLiSO₄ (Э – Na, K, NH₄). Двойными солями называют координационные соединения, известные только в кристаллическом состоянии. Их образование обусловлено теми же причинами, как и образование комплексов.

сольватом, а также 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 получения ряда технически важных металлов (Ti, Zr, Ta, Nb) металлотермическим методом, 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 $-12,5^{\circ}\text{C}$). Из калия получают надпероксид KO_2 , используемый в подводных лодках и космических кораблях для поглощения CO_2 и регенерации кислорода

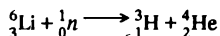


Для той же цели пригоден и пероксид Na_2O_2



При использовании Na_2O_2 выделяется меньше кислорода (в расчете на единицу массы поглотителя), но Na_2O_2 дешевле KO_2 .

Литий служит как добавка к некоторым сплавам, его применяют в химических источниках тока, для получения алумогидрида $\text{Li}[\text{AlH}_4]$, используемого в качестве восстановителя во многих органических синтезах. Легкий изотоп лития служит для промышленного получения трития



В последние годы в авиации стали использовать как конструкционный материал сплав Al-Li.

Цезий применяют в фотоэлементах (у него очень мала работа выхода электрона).

В значительно большем масштабе, чем свободные щелочные металлы, находят применение их соединения, особенно соли. Хлорид натрия служит для получения Na_2CO_3 , NaOH, Cl_2 и многих других технически ценных веществ. Кроме того, NaCl применяется в производстве мыла, синтетических моющих средств, органических красителей. Хлорид натрия — приправа к пище и консервирующее средство в пищевой промышленности.

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.

Дополнение

$w = 0$

Металлы. Li, Na, K, Rb, Cs — реш. кубическая объемноцентрированная, $d(\text{Э}-\text{Э})$ соответственно 310, 380, 470, 496 и 534 пм. Пары Na, K и Rb имеют соответственно красную, фиолетовую и оранжевую окраску. Расстояние $d(\text{Э}-\text{Э})$ в молекулах Э_2 (пм): 267 (Li_2), 308 (Na_2), 393 (K_2), 432 (Rb_2), 455 (Cs_2).

Гидриды. Т. пл. ($^{\circ}\text{C}$): 691 (LiH), ≈ 800 (NaH), ≈ 400 (KH), ≈ 400 (RbH), ≈ 400 (CsH); $d(\text{Э}-\text{H})$ в кристаллах (пм): 204 (LiH), 244 (NaH), 285 (KH); 302 (RbH), 319 (CsH); для молекулы LiH $d(\text{Li}-\text{H}) = 160$ пм, $\mu = 1,96 \cdot 10^{-29}$ Кл·м.

Оксиды. Li_2O — т. пл. 1570°C , т. кип. 2600°C ; т. разл. $\text{Э}_2\text{O}$ (0°C): > 1000 (Li_2O), 400 (Na_2O), 400 (Rb_2O), 300 (Cs_2O) (при термическом разложении образуются $\text{Э}_2\text{O}_2$ и Э).

Пероксиды. Li_2O_2 получают действием 30%-ного H_2O_2 на LiOH; Li_2O_2 разл. при 342°C ; т. пл. $\text{Э}_2\text{O}_2$ ($^{\circ}\text{C}$): 596 (Na_2O_2), 490 (K_2O_2), 567 (Rb_2O_2), 597 (Cs_2O_2). Кристаллогидраты и пероксогидраты: $\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$; $\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$; $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$; $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_2\text{O}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}_2$; $\text{Rb}_2\text{O}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}_2$; $\text{Cs}_2\text{O}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}_2$.

Надпероксиды. KO_2 — оранжевый, т. пл. 535°C ; RbO_2 — коричнево-красный, т. пл. 412°C ; CsO_2 — желтый, т. пл. 450°C .

Озониды. Получение: $4\text{KOH} + 4\text{O}_3 \rightarrow 4\text{KO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$. Ион O_3^- имеет угловое строение, валентный угол $\approx 100^{\circ}$, $d(\text{O}-\text{O}) = 134 - 142$ пм. $\text{KO}_3(\text{к})$, $\text{RbO}_3(\text{к})$, $\text{CsO}_3(\text{к})$ — красные, парамагнитные, разл. соответственно при 60, 100, 100°C .

Гидроксиды. Т. пл. ($^{\circ}\text{C}$): 473 (LiOH), 321 (NaOH), 405 (KOH), 382 (RbOH), 346 (CsOH). При 20°C образуют кристаллогидраты $\text{ЭОН} \cdot \text{H}_2\text{O}$; в паре при $t < 1000^{\circ}\text{C}$ ЭОН димеризованы; молекулы ЭОН угловые, $d(\text{Э}-\text{O})$ (пм): 218 (KOH), 230 (RbOH), 240 (CsOH).

Галогениды. ЭГ, Э — Li — Rb и CsF — реш. NaCl; CsF ($\text{Г}-\text{Cl}-\text{I}$) — реш. CsCl. Т. пл. и т. кип. ($^{\circ}\text{C}$): 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 $\text{Э}_2\text{G}_2$, форма плоская ромбическая, $d(\text{Li}-\text{Г})$ (пм): 223 (Cl), 235 (Br), 254 (I); $\angle \text{ГLiГ} (^{\circ})$: 108 (Cl), 110 (Br), 116 (I).

Кристаллогидраты галогенидов: $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{LiBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiI} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (устойчив при $t < 0^{\circ}\text{C}$), $\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaI} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{KF} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{RbF} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{RbF} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CsF} \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CsF} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$; другие галогениды кристаллогидратов не образуют, $\text{NaI} \cdot 4\text{NH}_3$ — строение $[\text{Na}(\text{NH}_3)_4]^+\text{Г}^-$, т. пл. $+3^{\circ}\text{C}$, разл. при $\approx 25^{\circ}\text{C}$. 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 , $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, MgO , $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, MgCO_3 , CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 , $\text{Sr}(\text{OH})_2$, SrCO_3 , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, BaCO_3 , $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Кальций, стронций, барий и радий называют *щелочноземельными металлами* (во времена алхимии и позднее многие оксиды металлов считали разновидностями земли, «землями»).

2. Природные ресурсы. Содержание в земной коре составляет: Be $6 \cdot 10^{-4}\%$, Mg 2,1%, Ca 2,96%, Sr $3,4 \cdot 10^{-2}\%$, Ba $6,5 \cdot 10^{-2}\%$, 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 элементы подгруппы IIA не встречаются (в очень небольших количествах найден только самородный магний). Магний и кальций входят в состав многих

природных силикатов, алюмосиликатов и карбонатов, например $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ – оливин, $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ – шпинель, $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – тальк, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ – анортит (кальциевый полевой шпат), $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ – волластонит, MgCO_3 – магнезит, CaCO_3 – известняк, мрамор, мел.

В результате механического разрушения, действия силикобактерий, 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 скелетов и панцирей, которые после смерти организмов скапливаются на дне, в результате образуются залежи CaCO_3 . В природе встречается также CaCO_3 небиологического происхождения. Магний накапливается в морской воде, и по мере ее испарения формируются месторождения карналлита $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. В нашей стране имеются очень большие залежи бишофита $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Содержание в природной воде ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} обуславливает ее жесткость. В жесткой воде плохо пенится мыло, представляющее собой смесь 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 карбоната кальция и магния (результат термического разложения растворенных в воде гидрокарбонатов) и сульфата $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (его растворимость уменьшается при повышении температуры). Применение жесткой воды невозможно в ряде производств (текстильной и др.).

Жесткость выражают в ммоль/л (ммоль ионов Mg^{2+} и Ca^{2+} в 1 л воды). Воду с жесткостью менее 2 ммоль/л называют мягкой, от 2 до 10 ммоль/л – средней степени жесткости, более 10 ммоль/л – жесткой. Различают *временную* жесткость, обусловленную содержанием гидрокарбонатов, и *постоянную*, связанную с присутствием других солей Mg и Ca (сульфаты, хлориды).

Временную жесткость можно устранить кипячением воды, при этом происходит разложение гидрокарбонатов



Постоянную жесткость устраняют введением некоторых реагентов, в частности Na_2CO_3 или $\text{Ca}(\text{OH})_2$, при этом образуются малорастворимые соединения CaCO_3 или $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Используют также метод ионного обмена – жесткую воду пропускают через слой катионита, обменивающего Na^+ или H^+ на Ca^{2+} и Mg^{2+} .

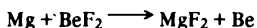
Для предотвращения образования накипи эффективна обработка воды магнитным полем. Обычно для этого в трубопровод, питающий котел водой, встраивают устройство, содержащее постоянный магнит. Обработка магнитным полем не устраняет осадок малорастворимых солей, но он образуется в виде легко удаляемой взвеси, а не плотной корки накипи. Природа и механизм действия магнитного поля пока остаются неизвестными.

Бериллий встречается в основном в виде редкого полудрагоценного минерала берилла $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$, содержащего обычно примесь Fe^{+3} , которая придает минералу слабую зеленовато-голубую окраску. Интенсивно окрашенные разновидности берилла – драгоценный камень аквамарин и изумруд (с примесью Cr^{+3}) – 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 (тяжелый шпат). Несколько реже встречаются карбонаты SrCO_3 – стронцианит, BaCO_3 – витерит.

3. Получение. Первой стадией производства бериллия является вскрытие руды. Концентрат, содержащий берилл, спекают с известью, затем обработкой полученного сплава серной кислотой извлекают BeSO_4 и из него готовят $\text{Be}(\text{OH})_2$. Далее гидроксид переводят в оксид BeO и хлорируют его в смеси с углем до BeCl_2 . Смесь BeCl_2 с NaCl (хлорид натрия 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.

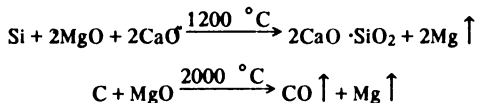
Применяют также магнийтермическое восстановление фторида бериллия:



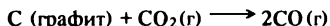
Реакцию проводят в индукционной электрической печи при 1000 °С. Затем полученную массу нагревают до 1300 °С для расплавления бериллия и отделения его от шлака MgF_2 .

Изделия из бериллия изготавливают металлокерамическим методом (см. ниже).

Магний в основном получают электролизом расплава MgCl_2 (с добавками от других хлоридов, в частности KCl) с использованием стальных катодов и графитовых анодов. Для получения Mg могут служить также реакции



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 восстановления обусловлено тем, что при высоких температурах равновесие реакции

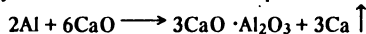


смещено вправо ($\Delta S \gg 0$).

Магний можно очищать от примесей перегонкой.

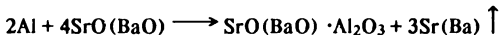
Основным методом производства кальция является электролиз расплавленного хлорида в смеси с KCl или CaF_2 . При этом используют графитовый анод, а в качестве катода — жидкий сплав кальция с медью, содержащей в начале процесса 30–35% Ca , а в конце 62–65% Ca . Из полученного сплава отгоняют в вакууме часть кальция и снова вводят сплав в электролитический процесс.

Другой метод получения кальция — алюмотермический:



Брикеты из CaO и алюминиевого порошка загружают в реактор из хромоникелевой стали и нагревают в вакууме при 1200 °С; выделяющиеся пары кальция конденсируют.

Алюмотермический метод применяют также для получения стронция и бария



В наибольших количествах (сотни тысяч тонн в год) производят магний, кальция получают значительно меньше. Объем производства бериллия сравнительно невелик вследствие дорогого 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.

Таблица 3.2. Некоторые свойства металлов подгруппы бериллия

Металл	Т. пл., °С	Т. кип., °С	ρ , г/см ³	Стандартный электродный потенциал φ° , В
Be	1287	2507	1,84	-1,847 (Be ²⁺ /Be)
Mg	650	1095	1,74	-2,363 (Mg ²⁺ /Mg)
Ca	842	1495	1,55	-2,87 (Ca ²⁺ /Ca)
Sr	768	1390	2,63	-2,888 (Sr ²⁺ /Sr)
Ba	727	1560	3,63	-2,905 (Ba ²⁺ /Ba)
Ra	969	≈1500	≈5,8	-2,92 (Ra ²⁺ /Ra)

Щелочноземельные металлы растворяются в жидком аммиаке, образуя растворы, обладающие металлической проводимостью. При испарении из них аммиака при низкой температуре выделяются кристаллические комплексы $[\text{Э}(\text{NH}_3)_6]^0$ с металлическим блеском (похожи на бронзу), обладающие электронной проводимостью.

В парообразном состоянии Be и его аналоги одноатомны (в молекулах Э₂ 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 атомного ядра щелочных металлов тех же периодов, внешние электроны сильнее притягиваются к ядру. Это обуславливает более высокую энергию ионизации атомов и меньшую химическую активность бериллия и его аналогов, чем у щелочных металлов. Другой причиной меньшей активности бериллия и его аналогов является большая прочность их кристаллических решеток.

Металлы подгруппы IIA – сильные восстановители.

Значения стандартного электродного потенциала для бериллия и его аналогов близки к значениям φ° для щелочных металлов, 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 четкая параллельная закономерность в изменении различных свойств элементов в рядах Li – Cs и Be – Ba, два примера этого представлены на рис. 3.2.

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. Т. кип. галогенидов бериллия (за исключением наиболее ионного BeF₂) лежит в пределах 400–500 °С, в расплавленном состоянии они мало ионизированы (электропроводность жидкого BeCl₂ в ≈ 1000 раз меньше, чем жидкого NaCl).

Для солей рассматриваемых металлов характерно образование кристаллоосольватов и, в частности, кристаллогидратов. Известен также ряд других комплексов Э²⁺. Их прочность обычно уменьшается при переходе от Be²⁺ к Ba²⁺.

Гидратированные ионы бериллия и его аналогов, как и ионы других s- и p-элементов, бесцветны. Средние значения координационных чисел ионов Be²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺ 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 Be²⁺ и Mg²⁺ гидролизуются, соли Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Ra²⁺, 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

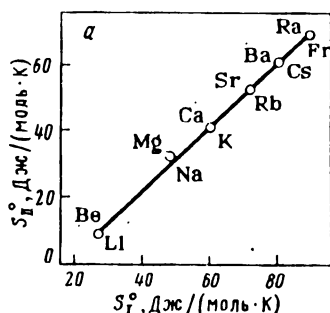
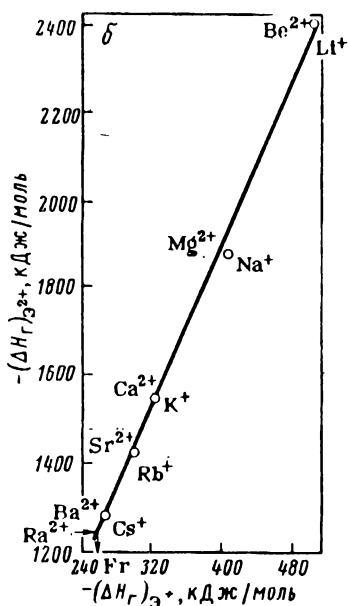


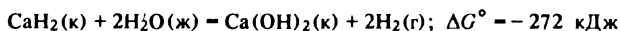
Рис. 3.2. Взаимосвязь между стандартными энтропиями простых веществ подгрупп IA и IIA (а) и между стандартными энтальпиями гидратации ионов (б) для элементов подгрупп IA (Э^+) и IIA (Э^{2+})



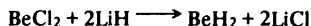
z/r_i (где z — заряд иона), а также наличие в ионе Be^{2+} лишь одной (гелиевой) электронной оболочки. Значительное поляризующее действие Be^{2+} на анионы приводит к тому, что в соединениях бериллия появляется значительная доля ковалентной связи.

По химическим свойствам бериллий во многом сходен с алюминием (диагональное сходство в периодической системе элементов), в частности, как и алюминий, бериллий химически растворяется в растворах щелочей, но не подвергается действию конц. HNO_3 (пассивируется). Поэтому Ве долгое время считали трехвалентным и приписывали ему неправильную атомную массу. Эту ошибку исправил Д. И. Менделеев при открытии Периодического закона.

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:



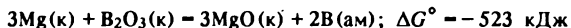
Магний взаимодействует с водородом только при высоком давлении в присутствии катализатора (I_2). Бериллий непосредственно с водородом не взаимодействует, гидрид бериллия получают по реакции, протекающей в среде диэтилового эфира



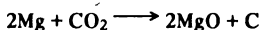
Гидриды бериллия и магния — твердые вещества, разлагающиеся при слабом нагревании на металл и водород. Это полимерные соединения, их формулы часто записывают как $(\text{BeH}_2)_n$ и $(\text{MgH}_2)_n$.

Термическая стабильность гидридов ЭН_2 увеличивается в ряду $\text{BeН}_2 - \text{MgН}_2 - \text{CaН}_2$ и немного уменьшается при переходе к BaН_2 .

Сродство к кислороду у бериллия и его аналогов очень велико, энергии Гиббса образования ΔG_f° оксидов этих элементов отрицательны, их абсолютное значение более 500 кДж/моль. Магний в виде порошка или ленты горит на воздухе ослепительно ярким пламенем. Вследствие большого абсолютного значения $\Delta G_f^\circ(\text{MgO}) = -569$ кДж/моль, а также доступности магния его широко используют для получения многих простых веществ, например

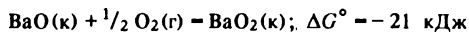


Восстановительная активность магния настолько велика, что магниевая лента горит в атмосфере CO_2



В промышленности и лаборатории оксиды элементов подгруппы IIA получают не из металлов, а термическим разложением их карбонатов или гидроксидов. Оксид бария 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.

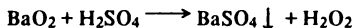
При нагревании BaO в присутствии кислорода образуется пероксид бария



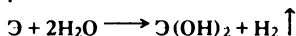
Так как для этого процесса $\Delta S < 0$ ($\Delta S^\circ = -105$ Дж/(моль·К)), то лишь при сравнительно невысоких температурах (до $\approx 600^\circ\text{C}$) реакция протекает в направлении слева направо, но уже при $\approx 800^\circ\text{C}$ она интенсивно идет в обратном направлении. Таким образом, 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 раствором пероксида водорода на гидроксиды. Стабильность ЭО₂ уменьшается при переходе от BaO_2 к MgO_2 (BeO_2 неизвестен).

В воде пероксиды ЭО₂ мало растворимы, они подвергаются сильному гидролизу и разлагаются даже слабыми кислотами, образуя соль и H_2O_2 . Для получения H_2O_2 раньше использовали реакцию

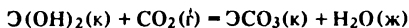


Взаимодействие с водой термодинамически возможно для всех рассматриваемых металлов



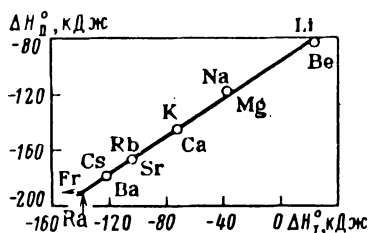
Поверхность бериллия покрыта прочной пленкой оксида, так что этот металл не реагирует с H_2O даже при температуре красного каления. Магний устойчив в холодной воде, но интенсивно взаимодействует с кипящей водой. Металлы Ca , Sr , Ba быстро реагируют с H_2O , скорость реакции бария примерно такая же, как и для лития.

Гидроксиды элементов подгруппы IIA $\text{Э}(\text{ОН})_2$ — более слабые основания, чем гидроксиды щелочных металлов. Основные свойства гидроксидов увеличиваются от $\text{Be}(\text{ОН})_2$ к $\text{Ba}(\text{ОН})_2$: $\text{Be}(\text{ОН})_2$ и $\text{Mg}(\text{ОН})_2$ — слабые основания, $\text{Ba}(\text{ОН})_2$ — щелочь. Усиление основных свойств от $\text{Be}(\text{ОН})_2$ к $\text{Ba}(\text{ОН})_2$ проявляется и в том, что для реакции



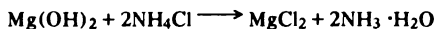
ΔG° данных реакций составляет (кДж): 25 для $\text{Be}(\text{ОН})_2$, -38 для $\text{Mg}(\text{ОН})_2$,

Рис. 3.3. Взаимосвязь между стандартными энтальпиями реакций $\text{Э}(\text{OH})_2(\text{к}) + \text{CO}_2(\text{г}) = \text{ЭCO}_3(\text{к}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ (I) и $2\text{ЭOH}(\text{к}) + \text{CO}_2(\text{г}) = \text{Э}_2\text{CO}_3(\text{к}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ (II)



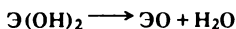
-75 для $\text{Ca}(\text{OH})_2$, -110 для $\text{Sr}(\text{OH})_2$, -147 для $\text{Ba}(\text{OH})_2$. На примере этих реакций можно также проиллюстрировать параллельную закономерность в изменении свойств соединений подгрупп IIА и IА (рис. 3.3). Растворимость $\text{Э}(\text{OH})_2$ увеличивается при переходе от $\text{Be}(\text{OH})_2$ к $\text{Ba}(\text{OH})_2$; так, для $\text{Be}(\text{OH})_2$ она ничтожно мала, а для $\text{Ba}(\text{OH})_2$ при 20°C составляет ≈ 40 г/л.

Гидроксид магния растворяется в растворе NH_4Cl , при этом происходит реакция



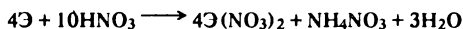
Протекание данного процесса слева направо обусловлено тем, что $\text{Mg}(\text{OH})_2$ более сильное основание, чем гидрат аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, диссоциацию которого подавляет NH_4Cl . Кроме того, протеканию реакции в указанном направлении способствует образование в растворе комплексов $[\text{MgCl}_3]^-$ и $[\text{MgCl}_4]^{2-}$. В химическом анализе используют прием добавления NH_4Cl для предотвращения образования осадка $\text{Mg}(\text{OH})_2$, когда это нежелательно. Металлический Mg бурно реагирует с водой при добавлении NH_4Cl с выделением водорода, так как NH_4Cl растворяет защитную пленку $\text{Mg}(\text{OH})_2$ на поверхности металла.

Обезвоживание гидроксидов в ряду $\text{Be}(\text{OH})_2 - \text{Ba}(\text{OH})_2$ достигается при нагревании:

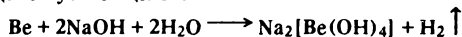


Гидроксиды $\text{Э}(\text{OH})_2$ образуются из оксидов с меньшим выделением энергии, чем гидроксиды щелочных металлов ЭОН из $\text{Э}_2\text{O}$, это объясняется большей энергией образования кристаллических структур ЭО. Поэтому $\text{Э}(\text{OH})_2$ термически менее стабильны, они теряют воду до плавления (дегидратация оксидов щелочных металлов до плавления наблюдается только у LiOH).

Металлы подгруппы IIА легко реагируют с кислотами с образованием солей и выделением водорода. Реакция с азотной кислотой протекает более сложно, в зависимости от ее концентрации образуются различные продукты восстановления. В частности, среди продуктов взаимодействия с разб. HNO_3 значительную долю составляет NH_4NO_3 :



Бериллий взаимодействует с щелочами



Бериллий и его аналоги при нагревании с галогенами образуют галогениды ЭГ_2 . Их получают также по реакции галогеноводородов HГ с металлами или $\text{Э}(\text{OH})_2$. Галогениды ЭГ_2 — кристаллические вещества (BeF_2 существует также в виде стекловидной массы), большинство из них очень хорошо растворяется в воде (практически нерастворимы фториды Mg, Ca, Sr, Ba); образуют кристаллогидраты. Чистые безводные галогениды MgG_2 и CaG_2 нельзя получить нагреванием на воздухе кристаллогидратов солей, так как при этом происходит гидролиз соли и получается продукт, содержащий примесь оксида-галогенида, например Mg_2OCl_2 . Обычно безводные ЭГ_2 получают, нагревая кристаллогидраты этих солей в токе галогеноводорода. Еще более подвержены

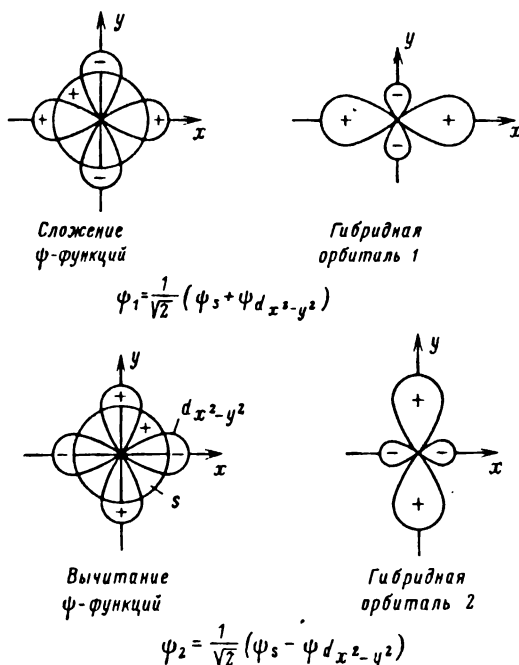


Рис. 3.4. Построение гибридных sd -орбиталей из s - и d -орбиталей

гидролизу галогениды бериллия. Безводные галогениды Be получают, действуя G_2 или НГ на металл при высокой температуре.

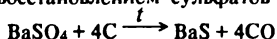
Существующие при высокой температуре в газовой фазе молекулы BeF_2 линейны. Их структура объясняется sp -гибридизацией валентных орбиталей атома Be. Можно было ожидать, что молекулы $ЭГ_2$ аналогов бериллия имеют ту же конфигурацию. Однако структурные исследования (1963 г.) показали, что некоторые молекулы $ЭГ_2$ изогнуты. Это установили по отклонению пучка молекул $ЭГ_2$ в неоднородном электрическом поле, следовательно, дипольный момент этих молекул не равен нулю, что может быть обусловлено только их угловой формой. Изогнутую структуру имеют молекулы MgF_2 , CaF_2 , SrF_2 и все галогениды бария BaF_2 , остальные молекулы $ЭГ_2$ линейны.

Угловую форму молекул некоторых $ЭГ_2$ объясняют sd -гибридизацией атомных орбиталей. У атома Be валентные электроны находятся во втором слое, где нет d -орбиталей, поэтому для него sd -гибридизация невозможна. У следующих за бериллием элементов с ростом порядкового номера уменьшается разность энергий переходов $ns \rightarrow np$ и $ns \rightarrow nd$ (в кДж/моль):

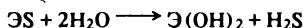
	Mg	Ca	Sr	Ba
sp -состояние	230	180	167	146
sd -состояние	293	243	159	109

и становится все более вероятным вклад d -орбиталей в образование связи. Рис. 3.4 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 ЭС. Удобнее их получать восстановлением сульфатов $ЭSO_4$ углем

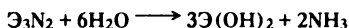


Сульфиды ЭS подвержены гидролизу

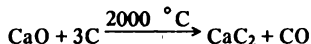


Процесс усиливается в ряду BaS – BeS; BeS и MgS гидролизуются полностью.

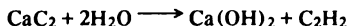
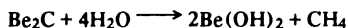
Рассматриваемые металлы реагируют с азотом почти также интенсивно, как и с кислородом (для MgO $\Delta G_f^\circ = 569$ кДж/моль, для Mg_3N_2 $\Delta G_f^\circ = -401$ кДж/моль). Значительное количество нитрида магния наряду с оксидом образуется при горении магния на воздухе. Нитриды $\text{Э}_3\text{N}_2$ – тугоплавкие кристаллические вещества. Они необратимо гидролизуются:



Карбиды элементов подгруппы IIA получают при высокотемпературном взаимодействии (в электропечи) оксидов ЭО с углеродом, например:



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:



Таким образом, карбид BeC_2 – производное метана (в этом бериллий сходен с алюминием), Mg_2C_3 можно рассматривать как производное пропина, CaC_2 – 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. 3.5).

Из солей металлов подгруппы IIA хорошо растворимы в воде нитраты $\text{Э(NO}_3)_2$, перхлораты $\text{Э(ClO}_4)_2$, ацетаты $\text{Э(CH}_3\text{COO)}_2$. Термическая стабильность нитратов возрастает при переходе от $\text{Be(NO}_3)_2$ к $\text{Ba(NO}_3)_2$. Большинство же солей элементов подгруппы IIA мало растворимы в воде. К ним относятся сульфаты (кроме BeSO_4 и MgSO_4), карбонаты, оксалаты (кроме BeC_2O_4), силикаты, фосфаты, арсенаты, фториды (кроме BeF_2). С ростом порядкового номера элемента растворимость солей и склонность к образованию кристаллогидратов обычно снижаются. На свойстве незначительной растворимости фосфата $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, оксалатов $\text{ЭC}_2\text{O}_4$ (где Э – Ca, Sr, Ba), BaSO_4 , BaCrO_4 и CaF_2 основан метод обнаружения и количественного определения соответствующих катионов и анионов.

Сульфаты ЭSO_4 (где Э – 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 в растворах солей Э^{2+} с карбонатами щелочных металлов. Карбонаты BeCO_3 и MgCO_3 легко гидролизуются, образуя основные карбонаты. Основные карбонаты бериллия имеют переменный состав, магний образует карбонат состава $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg(ОН)}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, легко отщепляющий одну молекулу H_2O . Средние карбонаты MgCO_3 и BeCO_3 могут быть получены из водного раствора только при наличии избытка CO_2 . Ниже 16°C выделяется $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, при более высокой температуре – кристаллогидраты с тремя или одной молекулой H_2O . Карбонат бериллия оса-

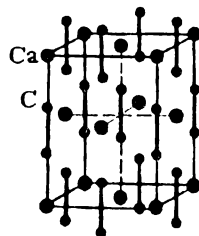
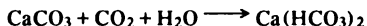


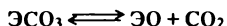
Рис. 3.5. Кристаллическая решетка карбида кальция

дается в виде $\text{BeCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Карбонаты Ca, Sr, Ba выделяются из растворов без кристаллизационной воды.

При действии CO_2 (избыток) на осадок карбоната кальция он растворяется, образуя гидрокарбонат

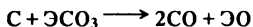


В меньшей степени аналогичная реакция идет с образованием гидрокарбоната магния. Гидрокарбонаты $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ существуют только в растворе. При нагревании карбонаты разлагаются

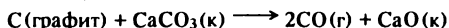


В больших масштабах эту реакцию проводят с CaCO_3 для получения CaO и CO_2 . Константа равновесия процесса $K_p = p_{\text{CO}_2}$. Таким образом, каждой температуре отвечает определенное равновесное давление CO_2 над карбонатом, которое увеличивается с повышением температуры. Температурой разложения карбонатов ЭCO₃ считают ту, при которой $p_{\text{CO}_2} = 101$ 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, темп. разл. карбонатов Mg, Ca, Sr и Ba равны соответственно 350, 897, 1350 и 1450 °С. Эту закономерность подтверждают значения ΔG° термической диссоциации карбонатов (кДж/моль): -21 для BeCO_3 , 66 для MgCO_3 , 130 для CaCO_3 , 183 для SrCO_3 , 218 для BaCO_3 . Таким образом, при стандартных условиях BeCO_3 термодинамически неустойчив. Карбонаты ЭCO₃ менее стабильны, чем карбонаты щелочных металлов, сказывается различие в заряде и радиусе катиона. Так, если для CaCO_3 энергия Гиббса ΔG° термической диссоциации равна 130 кДж/моль, то для K_2CO_3 она составляет 351 кДж/моль. Из карбонатов можно получать оксиды не только по реакциям разложения, но и по реакциям, которые происходят при более низкой температуре, например:

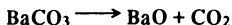


Это обусловлено действием энтропийного фактора — выделяются 2 моль газообразного CO. Например, для реакций



изменение энтропии ΔS° равно соответственно 159 и 335 Дж/К (хотя ΔG_{298}° составляют 130 и 251 кДж).

Несмотря на то что для реакции разложения карбоната бария ΔG_{298}° значительно меньше, чем для реакции разложения нитрата

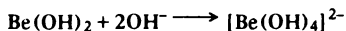
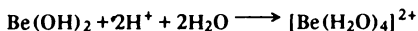


вторая реакция протекает легче, так как $\Delta S_2^\circ \gg \Delta S_1^\circ$.

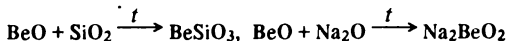
В заключение рассмотрим особенности химических свойств бериллия и магния.

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 четыре химические связи, которые близки к ковалентным, две из них — донорно-акцепторные. Расположение связей тетраэдрическое, что свидетельствует о sp^3 -гибридизации валентных орбиталей атома Be.

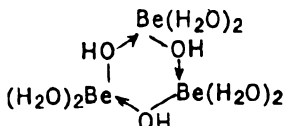
Гидроксид бериллия амфотерен, в кислой и щелочной средах он образует комплексы:



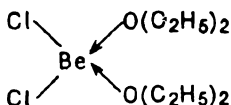
Аналогичные процессы протекают в расплавах:



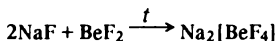
Гидроксобериллаты устойчивы только в сильнощелочных растворах, в нейтральной среде они почти нацело гидролизуются. Гидролизу подвергается также ион $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, при этом образуются различные продукты, в том числе и полиядерные комплексы $(\text{Be}_2\text{OH})^{3+}$, $(\text{BeOH})_3^{3+}$ и др. Предполагают, что $\text{Be}(\text{OH})_3^{3+}$ гидратирован и имеет циклическое строение



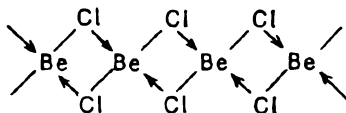
Бериллий проявляет склонность к комплексообразованию. Известно много солюват солей Be с различными органическими растворителями. Например, BeCl_2 хорошо растворяется в диэтиловом эфире и образует кристаллический сольват



С фторидами других металлов BeF_2 образует прочные фторобериллаты



Фторобериллаты щелочных металлов стабильнее, чем щелочноземельных. С увеличением радиуса катиона стойкость возрастает: $\text{Mg}[\text{BeF}_4]$ не образуется вообще, а $\text{Ba}[\text{BeF}_4]$ очень стабильный и плавится без разложения. Одна из форм кристаллического BeCl_2 имеет структуру, состоящую из полимерных цепей



Такая структура сохраняется и в парообразном состоянии BeCl_2 , при температуре кипения в газовой фазе содержится $\approx 20\%$ 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. 3.6. Как следует из рис. 3.6, для каждого однотипного соединения

$$\Delta G_f^\circ(\text{Li}) \approx 1/2 \Delta G_f^\circ(\text{Mg})$$

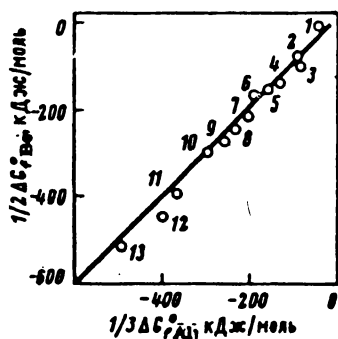


Рис. 3.6. Взаимосвязь между изменениями стандартной энергии Гиббса образования аналогичных соединений магния и лития:

1 — Mg_3N_2 и Li_3N ; 2 — MgH_2 и LiH ; 3 — MgI_2 и LiI ; 4 — $\text{Mg}^{2+}(\text{p})$ и $\text{Li}^+(\text{p})$; 5 — MgO_2 и Li_2O_2 ; 6 — MgO и Li_2O ; 7 — MgBr_2 и LiBr ; 8 — MgCl_2 и LiCl ; 9 — $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и LiOH ; 10 — $\text{Mg}(\text{NO})_3$ 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 — Mg_2SiO_4 и Li_4SiO_4 ; 17 — MgAl_2O_4 и LiAlO_2 . Прямая линия отвечает равенству $\Delta G_f^0(\text{Li}) = \Delta G_f^0(\text{Mg})$

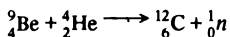
Магний проявляет также некоторое сходство с цинком: оба элемента имеют близкие атомные и ионные радиусы, дают растворимые сульфаты $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, их хлориды очень хорошо растворимы в воде.

Во всех богатых водой кристаллогидратах солей магния ион Mg^{2+} окружен 6 молекулами H_2O . Такое же строение имеет гидратный комплекс в карналлите $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, поэтому более точная запись его формулы $\text{K}[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}$.

Соли Mg^{2+} гидролизуются, в результате в растворе образуются ионы MgOH^+ , $[\text{Mg}_2(\text{OH})]^{3+}$, $[\text{Mg}_4(\text{OH})_4]^{4+}$ и др.

Соединения бериллия очень 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



и в реакторе появляются дополнительные нейтроны. Применение Be в других областях промышленности ограничивается его высокой стоимостью.

В большом масштабе используют различные бериллиевые сплавы, в частности сплав меди с бериллием 2% (масс.) — бериллиевая бронза, обладающий твердостью стали и очень высокой химической и механической стойкостью. Из бериллиевых сплавов изготавливают подвергаемые ударам и большим нагрузкам детали (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 производства других металлов (Ti, U, редкоземельные элементы и др.). В металлургических процессах, в частности для получения U, применяют также кальций. Большое практическое значение имеют магниевые сплавы (кроме магния они содержат Al, Mn, Zn, Zr, редкоземельные элементы и другие добавки). Это самые легкие конструкционные материалы ($\rho \approx 2 \text{ г/см}^3$), их главные потребители — авиационная и автомобильная 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 газообразными веществами, кроме благородных газов, используют в качестве геттера — поглотителя остатков газов в вакуумных приборах.

Широкое применение нашли многие соединения металлов подгруппы ПА. Так, оксид бериллия (т. пл. 2580 °С) – один из лучших огнеупорных материалов, в качестве огнеупорного материала более широко применяют менее дорогостоящий MgO (т. пл. 2850 °С). 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 строительный раствор – смесь Ca(OH)₂, SiO₂ (песок) и воды. Постепенно реагируя с CO₂ (из воздуха) и SiO₂, 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 строительный раствор.

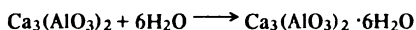
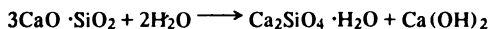
Другим давно известным вяжущим материалом является строительный гипс (алебастр), состоящий из CaSO₄·0,5H₂O и CaSO₄ в высокодисперсном состоянии. Его получают частичным обезвоживанием (при ≈ 160 °С) гипса CaSO₄·2H₂O. При добавлении воды к алебастру снова образуется CaSO₄·2H₂O, кристаллы которого переплетаются, образуя прочную массу. На основе строительного гипса готовят штукатурку. Используют также гипсобетон, содержащий кроме затвердевшего гипса различные наполнители. Механическая прочность гипсобетона меньше, чем бетона на основе цемента, но он гораздо дешевле.

Из соединений магния готовят магнезиальный цемент – смесь очень концентрированного раствора MgCl₂ с MgO. При твердении магнезиального цемента образуется неорганический полимер, имеющий строение HO[MgO(–Mg–O–)]_nMgCl. Из магнезиального цемента (с различными наполнителями) изготавливают фибролитовые плиты, подоконники и ступеньки лестниц в домах.

Наиболее широко используемым вяжущим материалом является обычно употребляемый цемент (портландцемент).

Для получения цемента известково-глинистую породу (мергель) или смесь глины с известняком CaCO₃ и песком SiO₂ прокаливают во вращающейся печи при ≈ 1500 °С. Из печи выходит плотная спекшаяся масса – цементный клинкер, состоящий из оксидов CaO [≈ 60% (масс.)], SiO₂ (≈ 20%), Al₂O₃ (≈ 10%) и других оксидов (≈ 10%). Клинкер размалывают в тонкий порошок – цемент.

Цемент, смешанный с водой, твердеет, при этом происходит множество различных процессов, в том числе



Образовавшийся по первой реакции Ca(OH)₂ под действием CO₂ из воздуха постепенно превращается в CaCO₃.

Большое практическое значение имеют многие другие соединения магния и кальция, отметим лишь некоторые. Гашеная известь Ca(OH)₂, получаемая обжигом известняка CaCO₃ и «гашением» CaO водой – самое дешевое сильное основание, применяется для получения соды, NaOH и во многих других произ-

* 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.

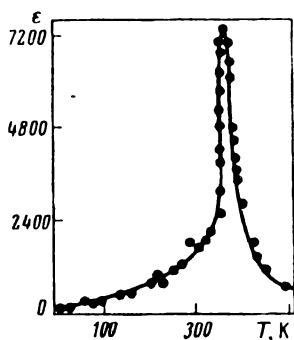
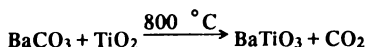


Рис. 3.7. Зависимость относительной диэлектрической проницаемости титаната бария от температуры

на дорогах. Сульфат бария BaSO_4 в смеси с ZnS используют как пигмент (литопон). Соединения стронция SrCO_3 и SrO в больших количествах применяют при очистке сахара.

Важное применение имеет титанат бария BaTiO_3 . Это вещество обладает особыми диэлектрическими свойствами. Обычно относительная диэлектрическая проницаемость ϵ неполярных веществ составляет величину порядка 10, полярных веществ — до 100. Вместе с тем известны вещества с очень большим значением ϵ . Это сегнетоэлектрики (название происходит от сегнетовой соли $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — 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



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. 3.7). Сегнетоэлектрики широко используются в радиоэлектронике (конденсаторы, генераторы переменной частоты, умножители частоты).

Дополнение

$w = 0$

Металлы. Be — рещ. Mg, $d(\text{Be} - \text{Be}) = 228$ пм; Mg — рещ. гексагональная, плотнейшая упаковка (структурный тип Mg), $d(\text{Mg} - \text{Mg}) = 320$ пм; α -Ca — рещ. Cu, $d(\text{Ca} - \text{Ca}) = 394$ пм, α -Ca $\xrightarrow{464^\circ \text{C}}$ β -Ca [рещ. Mg, $d(\text{Ca} - \text{Ca}) = 398$ пм]; α -Sr — рещ. Cu, $d(\text{Sr} - \text{Sr}) = 430$ пм, α -Sr $\xrightarrow{215^\circ \text{C}}$ β -Sr [рещ. Mg, $d(\text{Sr} - \text{Sr}) = 431$ пм] $\xrightarrow{605^\circ \text{C}}$ γ -Sr [рещ. α -Fe, $d(\text{Sr} - \text{Sr}) = 419$ 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 $\approx 300^\circ \text{C}$, воспламеняется на воздухе, бурно реагирует с водой, получается действием $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ 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), $d(\text{Ca}-\text{H}) = 232$ пм (7 связей) и 285 пм (2 связи).

Оксиды. BeO — реш. вюртцита, $d(\text{Be}-\text{O}) = 164$ пм, т. пл. 2580°C , т. кип. 4260°C , в газовой фазе находятся молекулы BeO , $d(\text{Be}-\text{O}) = 133$ пм, и циклы $(\text{BeO})_n$; 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. $\approx 2000^\circ\text{C}$, в газовой фазе находятся молекулы EO , $d(\text{Mg}-\text{O}) = 175$ пм, $d(\text{Ba}-\text{O}) = 194$ пм, для SrO и BaO μ равно соответственно $3,0 \cdot 10^{-29}$ и $2,67 \cdot 10^{-29}$ Кл $\cdot$ м.

Пероксиды. EO_2 — реш. CaC_2 , $d(\text{O}-\text{O}) = 149$ пм, диамагнитны; т. разл. ($^\circ\text{C}$): 20 (MgO_2), 380 (CaO_2), 480 (SrO_2), 790 (BaO_2); образуют кристаллогидраты и пероксигидраты; $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaO}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{SrO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{SrO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$, $\text{SrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{BaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{BaO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$, $\text{BaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$.

Надпероксид $\text{Ba}(\text{O}_2)_2(\text{K})$ — желто-зеленый, разл. при 50°C , парамагнитен.

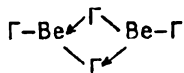
Гидроксиды. $\text{Be}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ — ПР — 10^{-22} , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ — разл. при 100°C , ПР — 10^{-11} ; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — разл. при 580°C , ПР — 10^{-5} ; $\text{Sr}(\text{OH})_2$ — т. пл. 375°C , разл. при 710°C , образует кристаллогидраты с 1, 2, $8\text{H}_2\text{O}$, ПР — 10^{-4} ; $\text{Ba}(\text{OH})_2$ — т. пл. 408°C , раств. в H_2O (3,7 г на 100 г H_2O при 20°C).

Сульфиды. MgS , CaS , SrS , BaS — реш. NaCl , $d(\text{Ca}-\text{S}) = 284$ пм, $d(\text{Sr}-\text{S}) = 300$ пм, $d(\text{Ba}-\text{S}) = 318$ пм, $d(\text{Ra}-\text{S}) = 329$ пм; в молекулах ЭС (в газовой фазе): $d(\text{Ca}-\text{S}) = 227$ пм, $d(\text{Sr}-\text{S}) = 242$ пм, $d(\text{Ba}-\text{S}) = 251$ пм, для $\text{BaS}(\text{r})$ $\mu = 3,63 \cdot 10^{-29}$ Кл $\cdot$ м. Т. пл. $\text{ES} > 1000^\circ\text{C}$. Известен кристаллогидрат $\text{BaS} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, раств. в H_2O .

Известен ряд полисульфидов.

Гидросульфиды. $\text{Ca}(\text{HS})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — разл. при 15°C ; $\text{Ba}(\text{HS})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — разл. при 50°C , хорошо раств. 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 $[\text{BeF}_4]$ (sp^2 -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 $\text{BeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{BeBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{BeI}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. В парах кроме BeF_2 содержатся димеры (sp^2 -гибридизация):



В молекулах BeF_2 в газовой фазе: $d(\text{Be}-\text{F}) = 140$ пм, $d(\text{Be}-\text{Cl}) = 175$ пм, $d(\text{Be}-\text{Br}) = 191$ пм, $d(\text{Be}-\text{I}) = 210$ пм. Расплавы BeF_2 вязки и плохо проводят ток. BeF_2 образует многочисленные аддукты $\text{BeF}_2 \cdot \text{L}_2$ и $\text{BeF}_2 \cdot \text{L}$ [где L — электронодонорные молекулы, например $\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$].

MgF_2 — реш. рутила, т. пл. 1396°C , т. кип. 2260°C , ПР — 10^{-9} ; MgCl_2 — реш. CdCl_2 , т. пл. 714°C , т. кип. 1418°C , раств. в H_2O , образует кристаллогидрат $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; MgBr_2 — реш. CdI_2 , т. пл. 710°C , т. кип. 1430°C , раств. в H_2O , образует кристаллогидрат $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; MgI_2 — реш. CdI_2 , т. пл. 700°C , образует кристаллогидрат $\text{MgI}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. В молекулах MgF_2 в газовой фазе: $d(\text{Mg}-\text{F}) = 177$ пм, $d(\text{Mg}-\text{Cl}) = 218$ пм, $d(\text{Mg}-\text{Br}) = 234$ пм, $d(\text{Mg}-\text{I}) = 252$ пм.

CaF_2 — т. пл. 1423°C , т. кип. 2500°C , ПР — 10^{-11} ; CaCl_2 — искаженная реш. рутила, т. пл. 782°C , т. кип. 2000°C , раств. в H_2O , образует кристаллогидраты $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; CaBr_2 — искаженная реш. рутила, т. пл. 765°C , т. кип. 810°C , раств. в H_2O , образует кристаллогидраты с 3 и $6\text{H}_2\text{O}$; CaI_2 — реш. CdI_2 , т. пл. 575°C , т. кип.

718° С, раств. в H₂O, образует кристаллогидрат CaI₂ · 6H₂O. В молекулах CaF₂ в газовой фазе: $d(\text{Ca}-\text{F}) = 210$ пм, $d(\text{Ca}-\text{Cl}) = 251$ пм, $d(\text{Ca}-\text{Br}) = 267$ пм, $d(\text{Ca}-\text{I}) = 288$ пм.

SrF₂ — реш. CaF₂, т. пл. 1473° С, т. кип. 2460° С, ПР = 10⁻⁹; SrCl₂ — реш. CaF₂, т. пл. 873° С, т. кип. 2030° С, раств. в H₂O, образует кристаллогидрат SrCl₂ · 6H₂O; SrBr₂ — искаженная реш. PbCl₂, к. ч. Sr²⁺ равно 7, т. пл. 643° С, раств. в H₂O, образует кристаллогидрат SrBr₂ · 6H₂O; SrI₂ — реш. PbCl₂, т. пл. 515° С, раств. в H₂O, образует кристаллогидрат SrI₂ · 6H₂O. В молекулах SrF₂ в газовой фазе: $d(\text{Sr}-\text{F}) = 220$ пм, $d(\text{Sr}-\text{Cl}) = 267$ пм, $d(\text{Sr}-\text{Br}) = 282$ пм, $d(\text{Sr}-\text{I}) = 303$ пм.

BaF₂ — реш. CaF₂, т. пл. 1353° С, т. кип. 2260° С, ПР = 10⁻⁶; BaCl₂ — реш. PbCl₂, т. пл. 962° С, т. кип. 1830° С, раств. в H₂O, образует кристаллогидрат BaCl₂ · 2H₂O; BaBr₂ — реш. PbCl₂, т. пл. 853° С, раств. в H₂O, образует кристаллогидрат BaBr₂ · 2H₂O; BaI₂ — реш. PbCl₂, т. пл. 740° С, образует кристаллогидрат BaI₂ · 6H₂O. В молекулах BaF₂ в газовой фазе: $d(\text{Ba}-\text{F}) = 232$ пм, $d(\text{Ba}-\text{Cl}) = 282$ пм, $d(\text{Ba}-\text{Br}) = 299$ пм, $d(\text{Ba}-\text{I}) = 320$ пм.

Хорошо растворимые в воде соли: Be(ClO₄)₂ · 4H₂O, Mg(ClO₄)₂ · 6H₂O, BeSO₄ · 4H₂O, MgSO₄ · 7H₂O, Be(NO₃)₂ · 4H₂O, Mg(NO₃)₂ · 6H₂O, Ca(NO₃)₂ · 4H₂O, Sr(NO₃)₂ · 4H₂O, Ba(NO₃)₂ · 2H₂O, BeC₂O₄ · 3H₂O, Mg(CH₃COO)₂ · 4H₂O, Ca(CH₃COO)₂ · 2H₂O, Sr(CH₃COO)₂ · 0,5H₂O, Ba(CH₃COO)₂ · 3H₂O.

Мало растворимые в воде соли (в скобках ПР): CaSO₄ · 2H₂O (10⁻⁵), SrSO₄ (10⁻⁷), BaSO₄ (10⁻¹⁰), SrCrO₄ (10⁻⁵), BaCrO₄ (10⁻¹⁰), BeCO₃ · 4H₂O, CaCO₃ (10⁻⁹), SrCO₃ (10⁻⁹), BaCO₃ (10⁻⁹), MgC₂O₄ · 2H₂O (10⁻⁴), CaC₂O₄ · 3H₂O (10⁻⁹), SrC₂O₄ (6 · 10⁻⁸), BaC₂O₄ (10⁻⁷), Mg₃(PO₄)₂, Ca₃(PO₄)₂, Sr₃(PO₄)₂, Ba₃(PO₄)₂, силикаты и алюмосиликаты, содержащие Be, Mg, Ca, Sr, Ba.

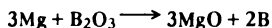
7.3. ПОДГРУППА IIIA (БОР, АЛЮМИНИЙ, ГАЛЛИЙ, ИНДИЙ, ТАЛЛИЙ)

7.3.1. Бор

1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения. В большинстве соединений бор проявляет степень окисления +3. Важнейшие соединения: борный ангидрид B₂O₃, тетраборат натрия, бура Na₂B₄O₇, гидроксид бора (борная кислота) B(OH)₃, нитрид бора BN.

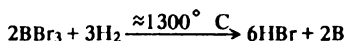
2. Природные ресурсы. Содержание бора в земной коре составляет 5 · 10⁻³%. В свободном состоянии бор не встречается, он находится в основном в виде кальциевых и магниевых солей полиборных кислот (B₂O₃)_n(H₂O)_m, реже — в виде буры и борной кислоты (растворены в воде некоторых озер и источников).

3. Получение. Технический бор получают магниитермическим восстановлением борного ангидрида B₂O₃ (образующегося при термическом разложении борной кислоты, которую, в свою очередь, добывают обработкой боратов серной кислотой):



Реакция экзотермична и вызывается поджиганием реакционной смеси магниевой лентой. В результате реакции выделяется аморфный бор, MgO удаляют растворением в хлороводородной кислоте. Бор получают также электролизом расплава смеси боратов и фтороборатов щелочных металлов.

Чистый кристаллический бор получают восстановлением галогенидов водородом:



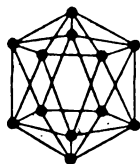


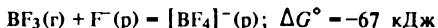
Рис. 3.8. Структура кристаллического бора
Решетка состоит из икосаэдров $[B_{12}]$, к.ч. 5, $d(B-B) = 194$ пм

Применяют также термическое разложение диборана B_2H_6 или BF_3 (разложение BF_3 осуществляют с помощью 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. $2075^\circ C$, т. кип. $\approx 3700^\circ C$, $\rho = 2,35$ г/см³. Кристаллическая решетка бора (рис. 3.8) очень прочна, это проявляется в его высокой твердости, низкой энтропии $[7 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot K)]$ и высокой температуре плавления. Бор — полупроводник, ширина запрещенной зоны составляет 1,42 эВ.

Неметалличность бора отвечает его положению в периодической системе элементов — между бериллием и углеродом и по диагонали с кремнием. Поэтому у бора проявляется сходство не только с алюминием, но и с кремнием. Из его положения следует также, что соединение бора с азотом должно быть по электронному строению и свойствам похоже на углерод — суммарное число валентных электронов у B и N равно 8, столько же электронов в двух атомах C.

Бор — первый p -элемент в периодической системе элементов. Строение внешней электронной оболочки его атома в невозбужденном состоянии $2s^2 2p^1$. Возбуждение переводит атом в состояние $2s^1 2p^2$, 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) стабилизирует sp^2 -гибридное состояние. Это приводит к уменьшению межатомных расстояний B—F, B—O и др. Благодаря наличию в небольшом по размеру атоме бора свободной орбитали бор — один из сильнейших акцепторов неподеленных электронных пар. Многие соединения бора являются кислотами Льюиса, они энергично взаимодействуют с основаниями Льюиса, например



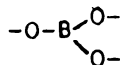
Комплексный ион $[BF_4]^-$ имеет тетраэдрическое строение, которое характерно и для других соединений бора, имеющих донорно-акцепторные σ -связи. В этих соединениях имеются четыре ковалентные σ -связи, образующиеся из sp^3 -гибридных орбиталей атома бора.

Хотя атом бора не имеет во внешнем слое d -орбиталей, тем не менее бор образует соединения с к. ч. 6, их строение объясняют наличием трехцентровых связей.

Обладающий очень прочной кристаллической решеткой бор в обычных условиях малоактивен. При комнатной температуре он реагирует только со фтором. Это не означает, что реакции с другими веществами при комнатной температуре термодинамически невозможны, но они идут так медленно, что их трудно наблюдать (ΔG°_{298} для большинства соединений бора меньше нуля). При высоких температурах бор энергично реагирует со многими веществами. Вследствие малого эквивалента бора количество энергии, выделяющееся на

единицу массы прореагировавшего бора, очень велико. Поэтому его используют как компонент ракетного топлива.

С донорно-акцепторным взаимодействием связано наличие большого числа неорганических борсодержащих полимеров. Гомеоцепи ...-B-B-B... неустойчивы. Для бора характерно образование гетероатомных комплексов, содержащих атомы-стабилизаторы, являющиеся донорами электронов (O, N, S образуют π -связи по донорно-акцепторному механизму). В частности, оксид и кислородсодержащие кислоты бора (их можно рассматривать как $nB_2O_3 \cdot mH_2O$, где $m \geq 0$) и их производные содержат фрагмент



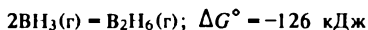
Донорно-акцепторная связь значительно усиливает взаимодействие атома бора с атомами-донорами. Так, в свободном радикале BF (существует в вакууме) энергия связи очень велика, она составляет 778 кДж/моль. В этой частице имеются две дополнительные связи, образованные за счет двух неподеленных электронных пар фтора и двух свободных орбиталей в невозбужденном атоме бора. Структурную формулу этого радикала следует записать $B \equiv F$ (эта частица имеет электронное строение, аналогичное строению CO и N₂).

По электроотрицательности атом бора находится почти в середине шкалы электроотрицательностей, поэтому он может быть как окислителем, так и восстановителем. Как уже указано выше, в большинстве соединений бор проявляет степень окисления +3 (BF₃, B₂O₃ и др.), но в некоторых соединениях бор имеет отрицательные степени окисления (MgB₂, CaB₆ и др.). Связи, образуемые бором, являются ковалентными.

В отличие от ионных соединений остальных элементов III группы и элементов подгрупп IA и IIA, соли, диссоциирующие в растворах с образованием катиона B³⁺, неизвестны. Для бора типичны соединения, в которых он входит в состав комплексного аниона $[(BO_2)_n]^{n-}$, B₄O₇²⁻, BF₄⁻, BH₄⁻ и др.].

5. Соединения. С водородом бор не реагирует. Бороводороды, или бораны, получают косвенным путем. Их известно несколько десятков. Для всех боранов $\Delta G_f^\circ > 0$. Они представляют собой 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 B₂H₆, и B_nH_{n+6}, например B₄H₁₀.

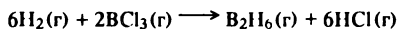
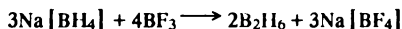
Метод валентных связей указывает на возможность существования бороводорода BH₃, однако это соединение не может быть выделено и существует только как промежуточный продукт в некоторых химических реакциях. Молекула BH₃ неустойчива ($\Delta G_f^\circ = 109$ кДж/моль), так как в ней шесть связывающих электронов 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 BH₃ взаимодействуют друг с другом, образуя димер



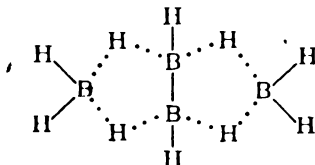
Диборан B₂H₆ обладает большей прочностью, чем BH₃, что обусловлено формированием трехцентровой связи, в которой электроны более делокализованы, чем в двухцентровых связях (см. разд. 2.5).

Бораны получают при действии разбавленных кислот, например HCl, на борид магния MgB₂. При этом образуется смесь боранов, в которой преобладает тетраборан B₄H₁₀. Эту смесь можно разделить перегонкой при пониженном давлении. Однако выход боранов, получаемых по данной реакции, мал [вследствие их взаимодействия с водой, дающего B(OH)₃ и H₂], и их разделение затруднительно. Поэтому для синтеза боранов обычно используют

другие реакции, протекающие в неводных средах или в газовой фазе, например:

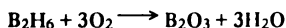


Молекулы боранов содержат мостиковые водородные связи. Структура B_2H_6 рассмотрена в разд.2.5; B_4H_{10} имеет строение

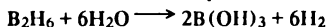


Окружение всех атомов бора в молекуле B_4H_{10} близко к тетраэдрическому (sp^3 -гибридизация).

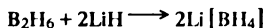
Диборан B_2H_6 – энергичный восстановитель, на воздухе он самовоспламеняется



С водой взаимодействует с выделением водорода

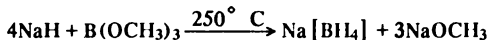


В среде эфира B_2H_6 реагирует с гидридом лития, образуя тетрагидридоборат (борогидрид) лития

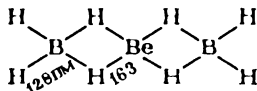


Гидридобораты – кристаллические вещества. Это соли, анионом которых является прочный комплексный ион $[\text{BH}_4]^-$. Они могут существовать некоторое время в водном растворе, их взаимодействие с водой с образованием солей борных кислот и водорода происходит очень медленно.

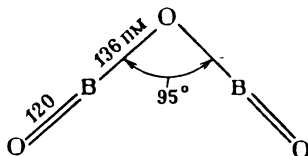
Чаще, чем $\text{Li}[\text{BH}_4]$, используют соль $\text{Na}[\text{BH}_4]$, получаемую по реакции



Известны тетрагидридобораты других металлов, например жидкий $\text{Al}[\text{BH}_4]_3$ (т. пл. $-64,5^\circ \text{C}$, т. кип. $44,5^\circ \text{C}$); $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$ имеет полимерную структуру:



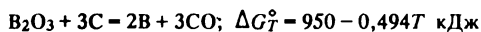
С кислородом бор образует оксид B_2O_3 . Это кристаллическое вещество, т. пл. 450°C , т. кип. 2250°C , при охлаждении расплава образуется стекловидная фаза. В газообразном состоянии молекула B_2O_3 имеет следующее строение



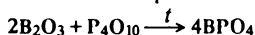
В стекловидном состоянии B_2O_3 представляет собой полимер, в структуре которого неупорядоченно расположены треугольные фрагменты с атомами В в центре и атомами О по углам, $d(\text{B}-\text{O}) = 140 \text{ пм}$.

Энергия Гиббса образования кристаллического B_2O_3 -1194 кДж/моль , по-

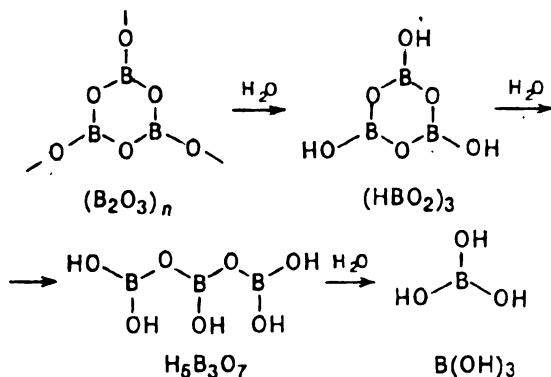
этому бор восстанавливает даже такие стойкие оксиды, как P_4O_{10} , SiO_2 и CO_2 . Сам оксид B_2O_3 не восстанавливается углеродом даже при температуре белого каления; для реакции



Оксид бора B_2O_3 является кислотным ангидридом (борный ангидрид), вместе с тем он проявляет очень слабые признаки амфотерности:

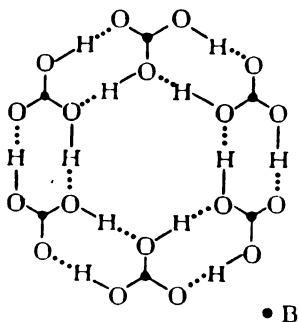


Борный ангидрид гигроскопичен. При взаимодействии с водой вначале образуются различные метаборные* кислоты $(HBO_2)_n$. Дальнейшее оводнение приводит к образованию ортоборной кислоты $B(OH)_3$ (ее часто называют просто борной кислотой; ранее ее формулу писали H_3BO_3). Упрощенно гидратацию B_2O_3 можно представить схемой



В разбавленном водном растворе существует только одна кислота – ортоборная $B(OH)_3$, точнее – гидроксид бора, все другие борные кислоты превращаются в него, присоединяя H_2O .

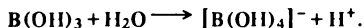
$B(OH)_3$ – кристаллическое вещество, т. пл. $171^\circ C$, имеет слоистую структуру, в которой молекулы прочно объединены водородными связями



* 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 .

Ввиду большой эндотермичности растворения $B(OH)_3$ в воде ее растворимость значительно возрастает при повышении температуры.

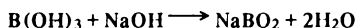
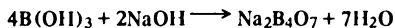
$B(OH)_3$ — очень слабая кислота ($K = 7,3 \cdot 10^{-10}$). Она является акцептором ионов OH^- , в растворах происходит взаимодействие



Очень слабые признаки амфотерности $B(OH)_3$ проявляются в существовании малоустойчивого гидросульфата бора $B(HSO_4)_3$.

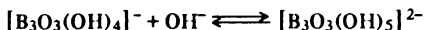
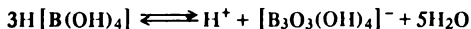
Качественной реакцией на $B(OH)_3$ и соли борных кислот является взаимодействие с конц. серной кислотой и метанолом при нагревании, при этом образуется борнометиловый эфир $B(OC_2H_5)_3$, который при поджигании горит очень красивым ярко-зеленым пламенем.

При нейтрализации $B(OH)_3$ в водных растворах не образуются ортобораты, содержащие ион $(BO_3)^{2-}$, а получаются тетрабораты, метабораты или соли других полиборных кислот



Тот факт, что получить ортобораты в растворе нельзя, объясняется очень малой константой образования $[B(OH)_4]^-$, приводящей к практически полному гидролизу солей. Мета- и тетрабораты гидролизуются, но в меньшей степени (реакции, обратные приведенным). Соли борных кислот могут быть получены также нагреванием оксидов или гидроксидов 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



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 записывают упрощенно MBO_2 , не указывая степень полимеризации). Кроме тримета- и тетраборатов известны соли многих других полиборных кислот.

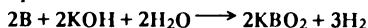
Наиболее распространенной солью борной кислоты является тетраборат натрия $Na_2B_4O_7$ (техническое название — бора, применяют также кристаллогидрат $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$). В расплаве этой соли хорошо растворяются оксиды металлов с образованием метаборатов (формулу буры можно формально записать $Na_2O \cdot 2B_2O_3$):



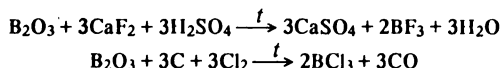
Строение полученного соединения точнее описывает формула $Na_2[Cu(BO_2)_4]$. На этой реакции основана способность буры удалять оксиды с поверхности металлов, поэтому буру часто применяют в качестве флюса при пайке.

В кислотах, не являющихся окислителями, бор не растворяется. Он взаимодействует при нагревании с конц. H_2SO_4 , HNO_3 , а также с царской водкой (смесь конц. HCl и HNO_3), при этом образуется $B(OH)_3$ и выделяются диоксид серы SO_2 или оксиды азота.

Кристаллический бор практически не реагирует с растворенными щелочами, но взаимодействует с расплавленными щелочами в присутствии окислителей. Аморфный бор растворяется в концентрированных растворах щелочей с образованием метабората



При нагревании бора с галогенами получают галогениды BG_3 ; фторид бора BF_3 образуется даже при комнатной температуре. Из галогенидов бора BF_3 и BCl_3 — газы, BBG_3 — жидкость, BI_3 — кристаллическое вещество. Галогениды BF_3 и BCl_3 удобно получать по реакциям:



Термическая стабильность BF_3 ($\Delta G_f^\circ = -1120$ кДж/моль) в отличие от BI_3 ($\Delta G_f^\circ = 109$ 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 $2000^\circ C$. Наличие π -связей характерно и для других галогенидов бора, но они менее прочны вследствие увеличения межатомных расстояний B—Г.

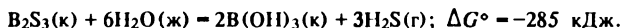
Галогениды бора активно взаимодействуют с водой, при этом образуются две кислоты — борная и галогеноводородная:



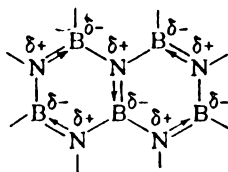
Вещества, реагирующие с водой с образованием двух кислот, одна из которых галогеноводородная, называют галогенангидридами. Таким образом, BG_3 — галогенангидриды борной кислоты.

В отличие от других галогенидов BG_3 фторид бора образует с фторид-ионами прочный комплекс — тетрафторборную кислоту $H[BF_4]$. Она существует только в растворе. Это очень сильная кислота (сильнее H_2SO_4 и HNO_3), известны многие ее соли, MBF_4 изоморфны перхлоратам $MCIO_4$.

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



Взаимодействие при высокой температуре бора с азотом, а также бора или B_2O_3 с аммиаком приводит к образованию нитрида бора BN (гексагональная форма). Это кристаллическое соединение, весьма инертное и термостойкое. Существует в виде полимера, его кристаллическая решетка состоит из слоев, образованных шестичленными кольцами, в которых чередуются поляризованные атомы В и N:

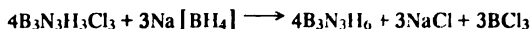
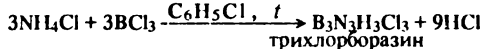
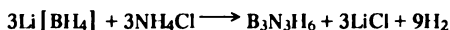


(двойные связи показаны условно, в действительности π -связи здесь делокализованы). Элементы В и N расположены в периодической системе по обе стороны от С, поэтому соединение BN можно рассматривать как гетероатомный аналог графита. Как и графит, он легко разделяется на чешуйки, жирный на ощупь, но, в отличие от графита, бесцветен и неэлектропроводен.

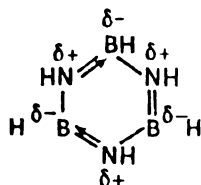
В условиях высоких давления и температуры ($6,0 \pm 8,5$ ГПа, $1500 \pm 1800^\circ C$) гексагональный нитрид бора переходит в кубическую алмазоподобную модификацию, ее технические названия — эльбор, кубонит, боразон. Нитрид бора — бесцветное неэлектропроводящее кристаллическое вещество, обладающее сверхвысокой твердостью. По твердости оно лишь немного уступает алмазу, но значительно превосходит его по термостойкости, выдерживает нагревание на воздухе до $2000^\circ C$ (алмаз сгорает при $800^\circ C$). 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 атома азота и свободной атомной орбитали бора.

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. $55^\circ C$, т. пл. $-56^\circ C$. Его получают несколькими способами, в частности по реакциям

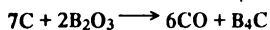


Молекула боразина изoeлектронна молекуле бензола и имеет совершенно аналогичное строение



Поэтому $B_3N_3H_6$ иногда называют «неорганическим бензолом» (он похож на C_6H_6 по температуре кипения, т. кип. C_6H_6 $80^\circ C$, растворяющей способности и даже по запаху); получены различные производные $B_3N_3H_6$. Длины связей C—C в бензоле и B—N в боразоле практически одинаковы, они составляют 140 и 139 пм. Боразин отличается от бензола 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 постепенно реагирует с образованием $B(OH)_3$, NH_3 и H_2], менее термически устойчив, чем C_6H_6 .

При нагревании с углеродом до $\approx 2500^\circ C$ бор образует карбид B_4C . Его удобно получать по реакции



Карбид бора уступает по твердости лишь алмазу и кубической модификации нитрида бора.

При нагревании бор взаимодействует с многими металлами, образуя бориды. 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 . Это кристаллические вещества. Почти все бориды d -элементов характеризуются очень большой твердостью и тугоплавкостью, химически инертны. Так, борид гафния HfB_2 плавится лишь при $3250^\circ C$, борид тантала TaB_2 — одно из самых стойких к действию различных реагентов веществ, он не взаимодействует даже с кипящей царской водкой. В отличие от боридов d -элементов, бориды s -элементов, например MgB_2 , реакционноспособны.

6. Применение. Бор применяют как добавку к сплавам, увеличивающую их жаропрочность и износостойкость, бор вводят также в поверхностный слой изделий (борирование). Поскольку ядро атома бора имеет высокое сечение захвата нейтронов, бор используют для защиты от нейтронов и в регулирующих устройствах атомных реакторов (применяют боросодержащую 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, применяемого для изготовления лабораторной посуды.

Трифторид бора применяют в качестве катализатора многих органических реакций (полимеризации, этерификации и др.). Гидридобораты лития и натрия широко используют в органических синтезах как сильные восстановители.

Графитоподобный нитрид бора служит изолятором и твердой высокотемпературной смазкой, алмазоподобный нитрид бора применяют как сверхтвердый материал в буровых работах, при обработке металлов и др.

Бориды металлов Ti, V, Cr, Zr, Nb, Hf, Ta (их состав ЭВ_2) и Mo_2B_5 , температуры плавления которых лежат в интервале $2100\text{--}3250^\circ\text{C}$, применяют для изготовления высокоугнетупорных деталей путем формования из порошков боридов с 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. Практическое значение имеют соединения Al_2O_3 , AlCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (квасцы).

2. Природные ресурсы. Содержание алюминия в земной коре составляет 8,8%. Это наиболее распространенный в природе 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 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Обычно глина содержит примесь соединений железа, придающую ей бурый цвет. Иногда встречается белая глина, не содержащая этой примеси. 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 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а также нефелин $\text{Na}_2\text{O}(\text{K}_2\text{O}) \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

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 $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ (содержание последнего составляет 92–94%). Т. пл. чистого Al_2O_3 2072°C , электролиз при такой температуре невозможен из-за отсутствия стойких материалов для изготовления электролитической ванны и электродов. Как видно из фрагмента диаграммы состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Na}_3[\text{AlF}_6]$ (рис. 3.9), использование криолита позволяет проводить электролиз при сравнительно низкой температуре — менее 1000°C . Удобство использования криолита в качестве растворителя состоит в том, что он достаточно электропроводен. Благодаря сравнительно низкой плотности расплава образующийся 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. Анод непрерывно наращивают добавлением специальной анодной

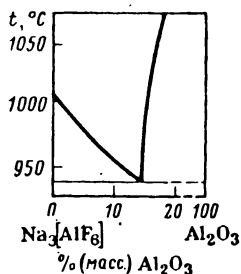
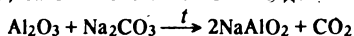


Рис. 3.9. Фрагмент диаграммы состояния системы $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]\text{--Al}_2\text{O}_3$

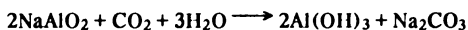
массы. При получении 1 т алюминия расходуется $\approx 0,7$ т анодного материала.

Необходимый для производства алюминия криолит в природе встречается очень редко; обычно его получают искусственно [взаимодействием $\text{Al}(\text{OH})_3$, HF и Na_2CO_3].

Электролитическое производство алюминия включает стадию выделения чистого Al_2O_3 из природного сырья. Непосредственно использовать боксит нельзя 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:

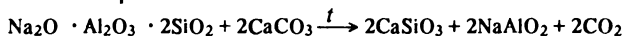


Полученный сплав алюмината натрия растворяют в воде, при этом примеси $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и другие выпадают в осадок, который отделяют. Затем получают чистый $\text{Al}(\text{OH})_3$, при прокаливании которого образуется Al_2O_3 . В раствор алюмината натрия пропускают CO_2 (процесс карбонизации):



Другой широко применяемый метод производства чистого Al_2O_3 заключается в обработке боксита раствором NaOH в автоклаве при $\approx 220^\circ\text{C}$ (получается NaAlO_2) и последующем самопроизвольном выделении $\text{Al}(\text{OH})_3$ в результате гидролиза раствора NaAlO_2 при его выдерживании в охлажденном состоянии в течение 2–3 суток, осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$ прокаливают.

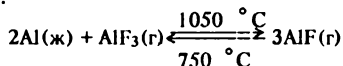
Для выделения Al_2O_3 из нефелина минерал в смеси с CaCO_3 прокаливают во вращающейся печи при $\approx 1200^\circ\text{C}$:



Образовавшийся алюминат затем выщелачивают водой, а нерастворимый силикат CaSiO_3 применяют для производства 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 $\text{Al}(\text{OH})_3$ получают ценные химические продукты – соду Na_2CO_3 и поташ K_2CO_3 (если нефелин содержит калий). Описанная переработка нефелина является примером практически безотходного производства.

Для получения особо чистого алюминия (до 99,99999% Al) технический Al нагревают в парах AlF_3 :



При низких температурах AlF неустойчив и при $\approx 800^\circ\text{C}$ 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 промежуточного химического соединения. Реакции, подобные рассмотренной, называются *транспортными*.

4. Свойства. Алюминий – серебристо-белый металл, т. пл. 660°C , т. кип. $\approx 2500^\circ\text{C}$, $\rho = 2,70 \text{ г/см}^3$, $\varphi(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,663 \text{ В}$. Очень мягок, легко вытягивается в проволоку и прокатывается в фольгу. На воздухе алюминий покрывается тончайшей ($\approx 10^{-5} \text{ мм}$) пленкой Al_2O_3 , отличающейся большой прочностью. Это объясняет устойчивость металла при комнатной температуре к действию кислорода, воды и других реагентов.

Конфигурация внешней электронной оболочки атома алюминия $3s^2 3p$. Характерной степени окисления +3 соответствует строение $3s^2 3p^3$:

3s	3p	3d
↑	↑ ↑	

Наличие на внешнем энергетическом уровне незаполненных *p*- и *d*-орбиталей представляет значительные возможности для донорно-акцепторного взаимодействия.

Большая, чем у бора, реакционная способность алюминия следует из сопоставления значений ΔG_f° (кДж/моль) для их соединений-аналогов:

AlF ₃ (к)	AlCl ₃ (к)	Al ₂ O ₃ (к)	AlN(к)
-1431	-629	-1582	-281
BF ₃ (г)	BCl ₃ (г)	B ₂ O ₃ (к)	BN(к)
-1120	-389	-1194	-227

Активность алюминия обусловлена не только участием в образовании связей *d*-орбиталей, но и меньшей по сравнению с бором прочностью кристаллической решетки алюминия.

Известны соединения алюминия, в которых он проявляет степень окисления +1. Это галогениды AlF и AlCl, оксид Al₂O, существующие только при высокой температуре.

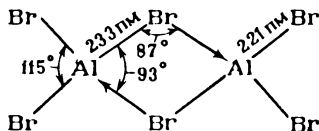
Для аналогов алюминия — галлия и индия — степень окисления +1 более устойчива, а для таллия она характерна. Проявляется общая закономерность — в главных подгруппах периодической системы элементов при переходе сверху вниз, как правило, стабилизируются низкие степени окисления, а в побочных подгруппах — высокие.

Химическая связь в соединениях алюминия более ионная, чем в соединениях бора. Так, BF₃ — газ, по химическим свойствам — галогенангидрид, а AlF₃ — твердое соединение с высокой температурой плавления, его вполне можно назвать солью. Вследствие меньшей, чем у фтора, электроотрицательности хлора и брома галогениды AlCl₃, AlBr₃ и AlI₃ обнаруживают свойства, промежуточные между свойствами галогенидов неметаллов и солей.

Ион Al³⁺, имеющий малый радиус и большой заряд, проявляет склонность к комплексообразованию, причем у алюминия она больше, чем у магния (но меньше, чем у бора). Как и вообще для ионов *s*- и *p*-элементов, для Al³⁺ характерно образование комплексов с H₂O, OH⁻, F⁻, менее устойчивы комплексы с Cl⁻, Br⁻, I⁻. Однако Al³⁺, как все *s*- и *p*-элементы, не дает прочных комплексов с NH₃ и его производными, CN⁻ и другими лигандами, образующими с ионами *d*-элементов более устойчивые комплексы, чем гидратные и галогенидные.

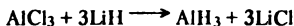
При комплексообразовании в химическую связь могут вносить вклад свободные *d*-орбитали атома алюминия. Этим объясняется возможность образования комплексов с к. ч. 6, например [AlF₆]³⁻ (*sp*³*d*²-гибридизация). Тенденция к комплексообразованию проявляется и в наличии большого числа кристаллогидратов и кристаллосольватов соединений алюминия. В богатых водой кристаллогидратах и в водных растворах солей алюминия содержатся октаэдрические комплексы [Al(H₂O)₆]³⁺. С гидрид-ионами Al³⁺ образует тетраэдрический комплекс [AlH₄]⁻. Известен ряд других комплексов алюминия с к. ч. 4.

Образованием донорно-акцепторных связей обусловлена прочность кристаллической решетки Al₂O₃. Галогениды алюминия в газовой фазе димеризованы, состоят из молекул Al₂Г₆, которые представляют собой два искаженных тетраэдра, соединенных общим ребром:



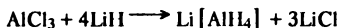
Связи формируются sp^3 -гибридными орбиталями атомов Al и p -орбиталями атомов Г. Бор не образует аналогичных молекул, по-видимому, вследствие пространственных затруднений (атомы бора очень малы).

5. Соединения. Алюминий не вступает в реакцию с водородом. Гидрид получают косвенным путем, действуя LiH в эфирном растворе на $AlCl_3$:



Гидрид алюминия AlH_3 — белый порошок. Это полимерное соединение [его формулу часто записывают как $(AlH_3)_n$], 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 $105^\circ C$ AlH_3 разлагается на Al и H_2 .

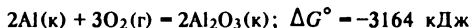
Если для реакции с $AlCl_3$ взять большее количество LiH, то получается тетрагидридоалюминат (алюмогидрид) лития



Тетрагидридоалюминат лития $Li[AlH_4]$ — устойчивое солеподобное соединение. Это очень сильный восстановитель, с водой реагирует с выделением водорода:



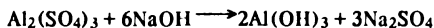
При нагревании алюминий энергично взаимодействует с кислородом:



Оксид алюминия Al_2O_3 — очень твердое, тугоплавкое соединение, т. пл. $2072^\circ C$, т. кип. $\approx 3500^\circ C$. Известны три его модификации: α , β и γ . Чаще встречается α -форма Al_2O_3 — корунд. Его структура отвечает гексагональной плотнейшей упаковке атомов O, в котором $2/3$ октаэдрических пустот заняты атомами Al; $d(Al-O)$ равно 186 и 197 пм.

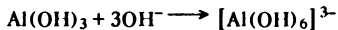
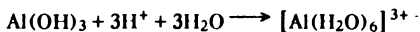
Прочность связи Al—O (включающей донорно-акцепторное взаимодействие за счет свободной d -орбитали атома Al и неподеленной электронной пары атома O) объясняет химическую стойкость Al_2O_3 , его огнеупорность и твердость, обилие природных соединений, содержащих связи —Al—O—Al—. При комнатной температуре компактный оксид алюминия не реагирует с водой, кислотами, щелочами.

Гидроксид алюминия получают действием щелочи на растворы солей алюминия:



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:

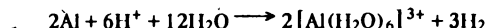


В водных растворах, содержащих щелочь, наряду с гексагидроксоалюминат-ионами $[Al(OH)_6]^{3-}$ существуют и другие ионы, в частности, $[Al(OH)_5]^{2-}$, $[Al(OH)_4]^-$, $[AlO(OH)_4]^{3-}$, $[AlO_2(OH)_2]^{3-}$, а также полиядерные комплексы $[Al_2(OH)_2]^{4+}$ и более сложные. Содержание этих частиц зависит от концентрации, pH, температуры и предшествующей «истории» образца. В гидрооксокомплексах алюминия содержатся также молекулы H_2O , которые в формулах обычно не указывают. (Формулы растворенных алюминатов, как правило, записывают упрощенно $MAIO_2$, имея в виду продукт, получающийся при обезвоживании акваполи M $[Al(OH)_4(H_2O)_2]$).

В отличие от многих гидроксидов *d*-элементов, $\text{Al}(\text{OH})_3$ не растворяется в растворе NH_3 .

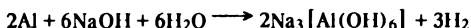
Металлический алюминий, поверхность которого покрыта защитной пленкой Al_2O_3 , не реагирует с водой, однако, если эту пленку разрушить, например амальгамированием, происходит бурное взаимодействие металла с H_2O с образованием $\text{Al}(\text{OH})_3$ и H_2 .

С кислотами алюминий активно взаимодействует с выделением водорода:



Однако очень разбавленные и очень концентрированные растворы азотной и серной кислот на алюминий практически не действуют, так как происходит пассивация — оксидная пленка упрочняется. В умеренно концентрированных растворах этих кислот алюминий химически растворяется.

Алюминий энергично взаимодействует с щелочами в растворах, поскольку они растворяют защитную оксидную пленку:

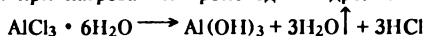


Безводные алюминаты можно получить нагреванием Al_2O_3 или $\text{Al}(\text{OH})_3$ с оксидами или гидроксидами металлов. При этом образуются как метаалюминаты, например NaAlO_2 , так и различные полиалюминаты, например, система $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ содержит пять соединений: $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$. Метаалюминатом является полудрагоценный минерал шпинель $\text{Mg}(\text{AlO}_2)_2$.

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 галогениды AlF_3 . Фторид алюминия AlF_3 — малорастворимое и тугоплавкое вещество, остальные галогениды алюминия хорошо растворяются не только в воде, но и во многих органических растворителях, легкоплавки и летучи. В расплавленном состоянии они неэлектропроводны. «Дымят» на воздухе вследствие испарения, поглощения паром влаги и образования твердых кристаллогидратов.

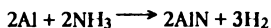
Растворение галогенидов алюминия в воде сопровождается выделением большого количества теплоты. Так, если кусок AlBr_3 бросить в воду, то происходит сильный взрыв ($\Delta H_{\text{раст}}^\circ = -133$ кДж/моль). Из водных растворов выделяются кристаллогидраты $\text{AlF}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, имеющие строение $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{F}_3$. Безводные AlCl_3 , AlBr_3 , AlI_3 нельзя получить удалением из кристаллогидратов воды, так как при нагревании происходит гидролиз



После прокаливания остается Al_2O_3 .

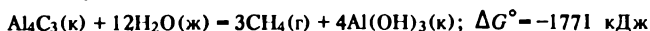
С фторидами щелочных металлов AlF_3 образует гексафтороалюминаты, содержащие октаэдрический ион $[\text{AlF}_6]^{3-}$; наиболее важным из них является криолит $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$.

При высокой температуре ($\approx 800^\circ\text{C}$) алюминий взаимодействует с азотом, образуя нитрид AlN . Его можно получить также, действуя на Al аммиаком при нагревании:



Если поджечь смесь порошкообразных алюминия и серы, они бурно взаимодействуют, образуя сульфид Al_2S_3 .

Нагреванием алюминия с углеродом в электрической печи ($\approx 2000^\circ\text{C}$) получают карбид Al_4C_3 , который можно рассматривать как производное метана, о чем свидетельствует его состав и реакция с водой



Известно много солей алюминия. В растворе соли алюминия подвергаются

гидролизу, первой стадией которого является отщепление ионов водорода от молекулы H_2O в гидратном комплексе:



Затем образуются различные полиядерные комплексы ($[\text{Al}_2(\text{OH})_2]^{4+}$ и др.), которые остаются в растворе. Поэтому при растворении солей алюминия не наблюдается образование осадка гидроксида, хотя протекание процесса гидролиза легко заметить по изменению pH раствора.

Соли алюминия, образованные очень слабыми кислотами (сульфид, карбонат и др.), гидролизуются полностью.

В промышленности и лабораторной практике часто используют сульфат алюминия в виде кристаллогидрата $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. Сульфат алюминия образует с сульфатами одновалентных металлов двойные соли — квасцы. Квасцами называются изомерные соединения, кристаллическая решетка которых состоит из ионов $[\text{Z}^+(\text{H}_2\text{O})_6]^+$, $[\text{Z}^{+3}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ и SO_4^{2-} .

Общая формула квасцов $\text{M}^+\text{M}^{+3}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Известно несколько десятков подобных соединений. Квасцы хорошо растворимы в воде и кристаллизуются из растворов, образуя большие октаэдрические кристаллы. Они негигроскопичны. В лабораторной и технологической практике часто применяют алюмокалиевые квасцы $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Алюминий по химическим свойствам во многом похож на бериллий. Так, гидроксиды $\text{Be}(\text{OH})_2$ и $\text{Al}(\text{OH})_3$ 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. 3.10. Почти для всех указанных на рис. 3.10 веществ экспериментальные точки близки к прямой, отвечающей равному (в расчете на эквивалент) химическому сродству.

6. Применение. Алюминий второй (после железа) металл по объему производства и применения в технике. Используют как чистый алюминий, так и сплавы. Сплав дюралюминий (сокращенно дуралюмин, дюраль), содержащий, кроме алюминия, $\approx 4\%$ (масс.) Cu , $1,5\%$ Mg , $0,5\%$ Mn — основной конструкционный материал в самолетостроении. 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 $\Delta G_f^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3)$ возможен процесс алюмотермии — 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 , V , W и др.) и в ряде случаев в промышленности (получение Sr , Ba и др.).

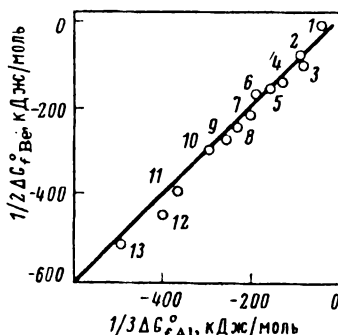


Рис. 3.10. Взаимосвязь между изменением энергии Гиббса образования аналогичных соединений алюминия и бериллия:

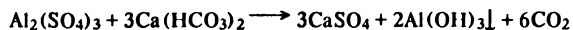
1 — AlCl (r) и BeCl (r); 2 — AlN и BeN ; 3 — Al_2S_3 и BeS ; 4 — AlI_3 и BeI_2 ; 5 — AlBr_3 и BeBr_2 ; 6 — Al_2Cl_6 (r) и Be_2Cl_4 (r); 7 — AlCl_3 и BeCl_2 ; 8 — $\text{Al}^{3+}(\text{p})$ и $\text{Be}^{2+}(\text{p})$; 9 — Al_2O_3 и BeO ; 10 — $\text{H}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$ и $\text{H}_2[\text{Be}(\text{OH})_4]$; 11 — $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Be}(\text{OH})_2$; 12 — AlF_3 и BeF_2 ; 13 — $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и BeSO_4

Большое практическое применение имеет оксид алюминия. Из него изготавливают огнеупорную и химически стойкую керамику. Разработана технология получения прозрачной корундовой керамики. В больших количествах выращивают монокристаллы чистого Al_2O_3 (лейкосапфир) и с добавками примесей (искусственные рубины и сапфиры). Из них изготавливают лазеры и подшипники для точных механизмов.

Соединения алюминия входят в состав многих продуктов силикатной промышленности (цемент, фарфор, керамика и др.).

Хлорид алюминия 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



обычно является первым этапом водоочистки (хлопья гидроксида алюминия улекают в осадок различные примеси).

Гидридоалюминат 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 галлий Ga и индий In проявляют степень окисления +3. Для таллия 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 , $\text{TlCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, TlNO_3 , Tl_2SO_4 .

2. Природные ресурсы. Содержание в земной коре составляет Ga $1,5 \cdot 10^{-3}\%$ (масс.), In $1,4 \cdot 10^{-3}\%$, Tl $4,5 \cdot 10^{-3}\%$. Это редкие и рассеянные элементы. Они входят как примесь в различные руды. Галлий сопутствует алюминию и цинку, небольшие количества индия и таллия изоморфно распределены в сульфидных полиметаллических рудах.

3. Получение. Соли и оксиды Ga, In, Tl выделяют путем переработки отходов производства алюминия и извлечения соединений этих металлов из полиметаллических руд. Свободные металлы получают электролизом подкисленных водных растворов солей или восстановлением оксидов (углем, водородом). 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.

4. Свойства. В свободном состоянии элементы Ga, In, Tl – серебристо-белые металлы. При действии кислорода галлий приобретает голубовато-серый оттенок, окраска индия не изменяется. Оба этих металла на воздухе вполне устойчивы, в отличие от таллия, который во влажной атмосфере покрывается слоем гидроксида и быстро разрушается. Индий и таллий легко режутся ножом, галлий 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 – один из трех элементов, свойства которых очень подробно предсказал Д. И. Менделеев (в 1871 г.) до их открытия, Д. И. Менделеев предсказал даже метод, каким будет открыт галлий – спектральный. Тогда же Д. И. Менделеев указал, что индий в соединениях не двухвалентный (как считали, учитывая его совместное нахождение с цинком) и соответственно исправил принятую в то время атомную массу этого элемента.

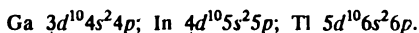
Уникальная среди металлов кристаллическая решетка галлия, состоящая из атомных пар Ga_2 , обуславливает необычные свойства металлического галлия.

Таблица 3.3. Некоторые свойства галлия, индия, таллия

Металл	Т. пл., °С	Т. кип., °С	ρ , г/см ³	Стандартный электродный потенциал φ° , В
Ga	30	2403	5,90	-0,529 (Ga ³⁺ /Ga)
In	157	2024	7,3	-0,336 (In ³⁺ /In)
Tl	304	1475	11,8	-0,336 (Tl ⁺ /Tl)

В частности, он имеет минимальную температуру плавления в ряду металлов подгруппы IIIA, меньшую плотность кристаллов по сравнению с жидкостью, соответственно 5,9037 и 6,0947 г/см³ (аналогичную аномалию проявляет H₂O), большую склонность к переохлаждению. Галлий — вещество с очень большим температурным интервалом существования жидкой фазы. В парообразном состоянии галлий одноатомен.

Конфигурация внешних электронных оболочек атомов:

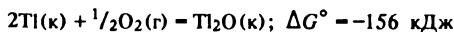
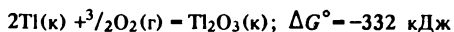


Таким образом, атомы этих элементов по строению внешнего электронного слоя сходны с В и Al. Однако ионы Ga³⁺, In³⁺ и Tl³⁺ имеют внешние оболочки, содержащие десять *d*-электронов, тогда как Al³⁺ обладает электронной конфигурацией атомов благородных газов *s*²*p*⁶. Следовательно, Ga³⁺, In³⁺, Tl³⁺ не являются аналогами Al³⁺. Как и Al³⁺, электронную конфигурацию атомов благородных газов имеют ионы элементов подгруппы IIIB — Sc³⁺, Y³⁺, La³⁺. Поэтому изменение многих свойств соединений элементов в ряду В, Al, Sc, Y, La происходит плавно, тогда как для подгруппы IIIA наблюдается излом кривой зависимости свойств от порядкового номера элемента (рис. 3.11). Кривая для Ga³⁺, In³⁺, Tl³⁺ лежит на ~30 пм ниже кривой для благородных газов 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 атома Ga несколько больше, чем у атома Al. Следовательно, по свойствам соединения Ga³⁺ близки к соединениям Al³⁺. Химическая связь в галогенидах галлия GaCl₃, GaBr₃, GaI₃ промежуточна между ковалентной и ионной, что обуславливает низкие температуры плавления и кипения этих веществ.

Соединения Ga, In и особенно Tl ядовиты.

5. Соединения. С водородом металлы Ga, In, Tl не реагируют. Косвенным путем можно получить легко разлагающиеся гидриды: Ga₂H₆ (жидкость) и твердые GaH₃ и InH₃ (полимеры, аналогичные AlH₃).

При нагревании Ga, In, Tl реагируют с кислородом с образованием соответственно амфотерного оксида Ga₂O₃ (изоструктурен корунду Al₂O₃), слабо амфотерного оксида In₂O₃ и смеси основных оксидов Tl₂O₃ и Tl₂O. Образующаяся при нагревании смесь оксидов таллия содержит тем больше Tl₂O₃, чем ниже температура. Это становится понятным, если учесть ΔG и ΔS реакций:



Поскольку в обеих реакциях происходит поглощение газа (кислорода), для них $\Delta S^\circ < 0$, причем для первой реакции ΔS°

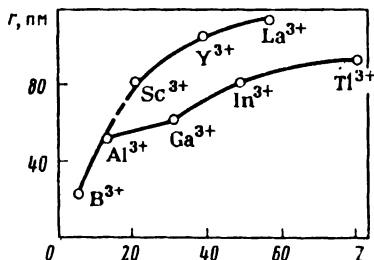


Рис. 3.11. Зависимость радиусов ионов элементов III группы от порядкового номера элемента

больше по абсолютной величине. Следовательно, при повышении температуры абсолютная величина ΔG° первой реакции уменьшается сильнее 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, In_2O_3 разлагается при нагревании выше $850^\circ C$, Tl_2O_3 начинает отщеплять кислород уже при $90^\circ C$, превращаясь в Tl_2O .

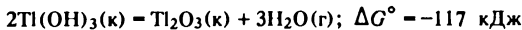
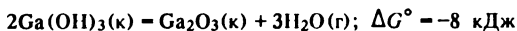
Оксиды Ga_2O_3 , In_2O_3 , Tl_2O_3 можно получить также прокаливанием солей кислородсодержащих кислот (нитратов, сульфатов). Эти оксиды растворяются в кислотах с образованием солей. Взаимодействие с щелочами в указанном ряду ослабевает: Ga_2O_3 растворяется в растворах щелочей хорошо, Tl_2O_3 практически не растворяется.

При действии щелочей на Ga_2O_3 и In_2O_3 получаются соли — галлаты и индаты. Безводные галлаты имеют состав M^+GaO_2 , из растворов могут быть выделены



Гидроксоиндаты $M_3^{2+}[In(OH)_6]$ образуются только при большом избытке щелочи. При действии воды галлаты и индаты практически полностью гидролизуются.

С водой галлий и индий не реагируют; таллий медленно взаимодействует с ней, при этом образуется гидроксид таллия $TlOH$ и выделяется водород. Гидроксиды $Ga(OH)_3$, $In(OH)_3$, $Tl(OH)_3$ получают, действуя щелочами на растворы солей Э^{3+} . Гидроксиды $Ga(OH)_3$, $In(OH)_3$, и $Tl(OH)_3$ — 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° реакций



для обезвоживания $Ga(OH)_3$ требуется нагревание, а $Tl(OH)_3$ самопроизвольно теряет воду при комнатной температуре.

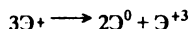
Поскольку электродные потенциалы металлов Ga, In, Tl отрицательны, они вытесняют водород из кислот. Интенсивность взаимодействия растет от Ga к Tl: галлий растворяется в кислотах медленно, индий — быстро, таллий — энергично и с образованием Tl^+ в отличие от Ga и In, дающих Ga^{3+} и In^{3+} . Галлий и индий взаимодействуют также со щелочами с образованием галлатов и индатов и выделением водорода, причем Ga реагирует быстро, In — медленно.

При комнатной температуре Ga, In, Tl реагируют с галогенами F_2 , Cl_2 , Br_2 , а при нагревании с I_2 . В результате образуются галогениды ЭГз . По свойствам GaF_3 ближе к галогенидам неметаллов, InF_3 и TlF_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 металлов Э^{3+} подвержены гидролизу.

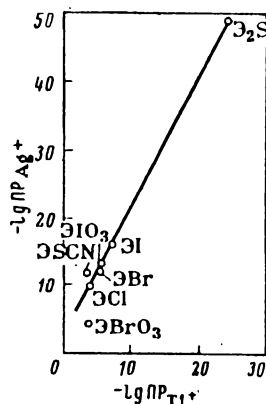
Большое практическое значение имеют арсенид галлия GaAs и антимонид индия InSb. Их получают сплавлением соответствующих элементарных веществ. Это полупроводники, их кристаллические решетки относятся к структурному типу сфалерита. Аналогичное строение имеют кремний, германий и ряд других кристаллических веществ, объединяемых названием «алмазоподобные полупроводники». Молекула арсенида галлия изоэлектронна германию и по многим свойствам GaAs похож на него, в частности $S^\circ(GaAs) \approx 2S^\circ(Ge)$.

Известен ряд соединений Ga^+ и In^+ . Под действием воды все эти вещества диспропорционируют:



Есть соединения, в которых Ga и In формально двухвалентны, например

Рис. 3.12. Взаимосвязь между произведениями растворимости некоторых солей Tl^+ и Ag^+ при 25°С

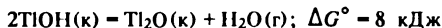


$GaCl_2$, но в действительности в них содержатся Σ^+ и $\Sigma^{+3}(GaCl_2 - \text{это } Ga^+[Ga^{+3}Cl_4])$.

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^+ .

Ионы Tl^+ и Rb^+ имеют близкие радиусы (см. табл. 1.5), поэтому по некоторым свойствам соединения Tl^+ напоминают соединения щелочных металлов, например $TlOH$ — сильное основание, хорошо растворимое в воде (1,5 моль/л при 20°С). 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^+ не характерно комплексобразование.

Вместе с тем при сравнении Tl^+ и Σ^+ (ионов щелочных металлов) проявляется различие в строении предшествующего внешнему электронного слоя. При нагревании выше 100°С $TlOH$ 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 ΔG° реакций



Другие особенности сближают соединения Tl^+ и Ag^+ . Подобно галогенидам серебра галогениды таллия $TlCl$, $TlBr$ 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 обуславливает пассивацию таллия в холодных хлороводородной и серной кислотах. Сходство соединений Tl^+ и Ag^+ иллюстрирует рис. 3.12.

В отличие от подгруппы IA и IIA, в которых более ярко выражено сходство свойств элементов и их соединений, а различия невелики, для элементов подгруппы IIIA более заметно проявляются различия в свойствах, поэтому представляется целесообразным отдельно рассматривать химию бора, алюминия и подгруппы галлия с выделением особенностей свойств таллия.

Вместе с тем нужно обратить внимание и на черты сходства всех элементов подгруппы IIIA. Из рис. 3.13а следует, что зависимость стандартных энтальпий образования кристаллических галогенидов рассматриваемых элементов от их порядкового номера 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 прямой, об этом свидетельствует рис. 3.13б. Галогениды бора в данном сопоставлении исключены, поскольку эти соединения элемента второго периода, они, как обычно, выпадают из общей закономерности. Кроме того, в отличие от других представленных на рис. 3.13б веществ, BF_3 и BCl_3 при стандартной температуре газообразны.

6. Применение. Металлический 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 на основе

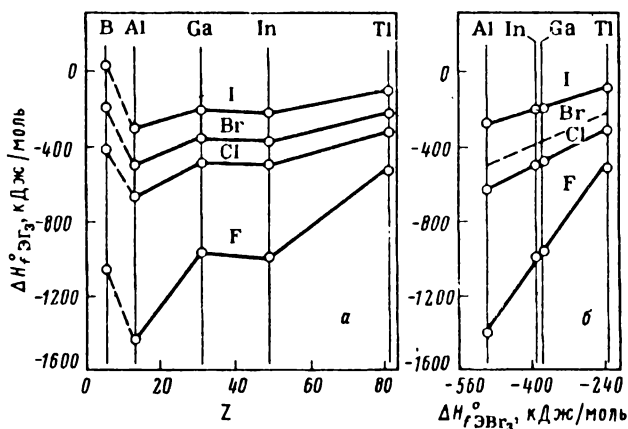


Рис. 3.13. Зависимость стандартной энтальпии образования галогенидов ЭГ₃ элементов в IIIA подгруппе от порядкового номера элемента (а) и взаимосвязь между энтальпиями образования ЭВГ₃ и ЭГ₃ (б)

элементов подгруппы галлия (это GaAs, GaSb, InAs, InSb, Tl₂S₃ 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.

Дополнение

$w = 0$

Элементные вещества. Al — реш. Cu, $d(\text{Al} - \text{Al}) = 286$ пм; Ga — графитоподобная ромб. реш., состоящая из Ga₂, $d(\text{Ga} - \text{Ga}) = 248$ пм; In — реш. γ -Mn, $d(\text{In} - \text{In}) = 324$ пм и 337 пм; α -Tl — реш. Mg.

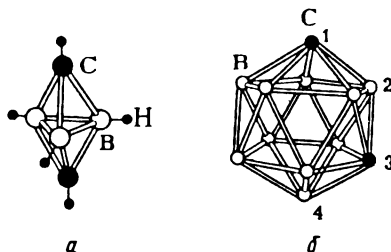
Бороводороды. Диборан B₂H₆, т. пл. -165°C , т. кип. -92°C , разл. при $t > 25^\circ \text{C}$; тетраборан B₄H₁₀, т. пл. -120°C , т. кип. 18°C , разл. при 25°C ; пентаборан-9 B₅H₉, т. пл. -46°C , т. кип. 60°C , разл. при 150°C ; пентаборан-11 B₅H₁₁, т. пл. -123°C , т. кип. 65°C , при 25°C превращается в B₁₀H₁₄; декаборан-14 B₁₀H₁₄, т. пл. 100°C , т. кип. 213°C , разл. при 150°C ; декаборан-16 B₁₀H₁₆ (к). Известны другие бороводороды и их производные, в частности, довольно устойчивые соединения, содержащие атомы металлов: NaB₃H₈, CsB₁₀H₂₀, NH₄B₁₀H₁₀, CsB₁₂H₁₂.

Гидриды. (GaH₃)_n, т. пл. -20°C , разл. при -15°C ; (InH)_n разл. при 340°C , не раств. в органических растворителях; (TlH)_n — коричневый порошок, разл. при 270°C , не раств. в органических растворителях, гидролизуются медленно.

Тетрагидридобораты. Li[BH₄] (к) разл. при 278°C ; Na[BH₄] (к) разл. при 400°C ; K[BH₄] (к) разл. при 500°C ; Be[BH₄]₂ (к) — полимер, возг. при 91°C ; M⁺[BH₄] имеют реш. NaCl, ион [BH₄]⁻ — тетраэдрический, $d(\text{B} - \text{H}) = 126$ пм. Известны многие другие борогидриды.

Карбораны (аналоги бороводородов, содержащие наряду с бором углерод, обычно более стабильны, чем бороводороды). Карборан B₃H₃C₂H₂

Рис. 3.14–3.15. Строение карборанов $B_3I_3C_2H_2$ (а) и мета- $B_{10}I_{10}C_2H_2$ (б) (бороуглеродный скелет)



(рис. 3.14а) – изоэлектронен B_4H_{10} , т. пл. -126°C , т. кип. -4°C , образуется из смеси B_5H_9 и C_2H_2 под действием электрического разряда; $B_{10}H_{10}C_2H_2(k)$ – изоэлектронен аниону $(B_{12}H_{12})^{2-}$ (молекула – правильный икосаэдр, рис. 3.14б) образуется из $B_{10}H_{14}$ и C_2H_2 , раств. в органических растворителях, атомы водорода можно заместить на другие атомы и группы, известно три изомера:

орто-изомер (C,C-1,2), т. пл. 320°C , $\mu = 1,51 \cdot 10^{-29}$ Кл · м; мета-изомер (C,C-1,3), т. пл. 263°C , $\mu = 0,95 \cdot 10^{-29}$ Кл · м; пара-изомер (C,C-1,4), т. пл. 261°C , $\mu = 0$; орто-изомер $\xrightarrow{475^\circ\text{C}}$ мета-изомер $\xrightarrow{615^\circ\text{C}}$ пара-изомер.

Карбид $B_4C(k)$ – черный, реш. NaCl, т. пл. 2450°C , т. кип. $> 3500^\circ\text{C}$, $\rho = 2,5$ г/см³.

$w = +1$

Галогениды. $(BF)_n$ – бесцветный, $(BCl)_n$ – желтый, $(BBr)_n$ – красный, $(BI)_n$ – черный ($n = 4, 7, 8, 9$); B_4Cl_4 – желтый, т. пл. 95°C , разл. при 200°C , воспламеняется на воздухе; GaI – т. пл. 271°C ; α -InCl – желтый, т. пл. 225°C , т. кип. 653°C , при 120°C 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°C , т. кип. 662°C , $d(In-Br) = 254$ пм; InI – т. пл. 360°C , т. кип. 743°C , $d(In-I) = 286$ пм; InBr и InI имеют реш. желтого TlI; TlF – реш. NaCl (искаженная структура), $d(Tl-F) = 259-304$ пм, т. пл. 327°C , т. кип. 665°C , раств. в H_2O ; TlCl – т. пл. 431°C , т. кип. 818°C , $PR = 10^{-4}$, $d(Tl-Cl) = 332$ пм; TlBr – светло-желтый, т. пл. 461°C , т. кип. 816°C , $PR = 10^{-6}$, $d(Tl-Br) = 344$ пм; TlI – желтый, т. пл. 442°C , т. кип. 825°C , при 170°C переходит в красную форму, $PR = 10^{-8}$, $d(Tl-I) = 364$ пм; TlCl, TlBr и TlI (красный) имеют реш. CsCl, TlI (желтый) – ромб. слоистая структура (к. ч. Tl и I равно 7). Пар TlI состоит из молекул TlI₂, $d(Tl-F) = 208$ пм, $d(Tl-Cl) = 248$ пм, $d(Tl-Br) = 262$ пм, $d(Tl-I) = 281$ пм.

Оксиды. $Ga_2O(k)$ – коричневый, возг. при 500°C , при 700°C разл. на Ga и Ga_2O_3 ; In_2O – черный, возг. при 700°C ; Tl_2O – черный гигроскопичный, т. пл. 303°C , возг. при 400°C . Гидроксид $TlOH \cdot 2H_2O(k)$ – желтый.

Сульфиды. $Ga_2S(k)$ – черный, разл. водой, при 1000°C разл. на Ga и Ga_2S_3 ; $In_2S(k)$ – черный; Tl_2S – темно-синий, т. пл. 448°C , т. кип. 1367°C , не раств. в H_2O .

Соли Tl^+ , растворимые в воде. $TlClO_4$ – т. пл. 501°C ; $TlCN$ – т. пл. 234°C ; Tl_2SO_4 – реш. K_2SO_4 , т. пл. 645°C ; $TlNO_3$ – т. пл. 206°C (β -форма) и 334°C (α -форма), т. кип. 438°C ; Tl_2CO_3 – т. пл. 273°C ; разл. при 300°C , при действии CO_2 на раствор Tl_2CO_3 образуется малорастворимый $TlHCO_3$; $TlCH_3COO$ – шелковистые иглы, т. пл. 110°C .

Соли Tl^+ , мало растворимые в воде. Tl_2CrO_4 – желтый, т. пл. 663°C , $PR = 10^{-9}$; $Tl_2Cr_2O_7$ – оранжевый, т. пл. 360°C ; $TlNO_2(k)$ – желтый, Tl_3PO_4 – бесцветный, раств. в конц. H_3PO_4 с образованием TlH_2PO_4 .

$w = +2$

Оксид VO (ам) – белый, возг. при 1500°C , в газовой фазе находятся линейные молекулы $\text{O}=\text{B}=\text{O}$. Гипоборная кислота $\text{B}_2(\text{OH})_4(\text{к})$ – бесцветная, раств. в H_2O , очень сильный восстановитель, при 90°C разл. воду.

Галогениды. Ga_2I_4 и In_2I_4 имеют строение $\text{Э}^+[\text{Э}^{+3}\text{Г}_4]^-$; Ga_2Cl_4 – т. пл. 176°C , т. кип. 535°C , раслав электропроводен; Ga_2Br_4 – т. пл. 153°C (α -форма) и 165°C (β -форма); Ga_2I_4 – желтый, т. пл. 221°C , т. кип. 580°C ; In_2Cl_4 – т. пл. 240°C ; т. кип. 655°C ; In_2Br_4 – т. пл. 198°C , т. кип. 638°C ; In_2I_4 – т. пл. 225°C .

$w = +3$

Галогениды. BF_3 , т. пл. -127°C , т. кип. -100°C ; BCl_3 , т. пл. -107°C , т. кип. 13°C ; BBr_3 , т. пл. -46°C , т. кип. 90°C ; BI_3 , т. пл. 50°C , т. кип. 210°C с разл. В молекулах BF_3 в газовой фазе: $d(\text{B}-\text{F}) = 130$ пм, $d(\text{B}-\text{Cl}) = 173$ пм, $d(\text{B}-\text{Br}) = 187$ пм, $d(\text{B}-\text{I}) = 210$ пм; $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$ – т. пл. 162°C .

AlF_3 – т. пл. 1040°C , т. кип. 1279°C , мало раств. в H_2O , образует кристаллогидраты с 1; 3 и $5\text{H}_2\text{O}$, другие AlГ_3 хорошо раств. в H_2O ; AlCl_3 – т. пл. 193°C , т. кип. 180°C (возг.); AlBr_3 – т. пл. 98°C , т. кип. 255°C ; AlI_3 – т. пл. 191°C , т. кип. 386°C , AlГ_3 образуют аддукты с донорами электронных пар (POCl_3 , R_2O , Py , R_3N , SO_2 , H_2S , NO и др.).

GaF_3 – т. пл. $>1000^\circ\text{C}$, т. кип. 950°C , возг.; GaCl_3 – т. пл. 78°C , т. кип. 215°C ; GaBr_3 – т. пл. 122°C , т. кип. 279°C ; GaI_3 – желтый, т. пл. 212°C , т. кип. 346°C ; GaГ_3 образуют аддукты с донорами электронных пар.

InF_3 – т. пл. 1172°C , т. кип. $>1200^\circ\text{C}$; InCl_3 – т. пл. 586°C , т. кип. 546°C , возг.; $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{к})$; InBr_3 – т. пл. 436°C , т. кип. 372°C ; InI_3 – красный, т. пл. 210°C , при 40°C медленно переходит в желтую форму. В газовой фазе GaГ_3 и InГ_3 содержатся димеры, аналогичные $\text{Al}_2\text{Г}_6$, а при высоких температурах – плоские треугольные молекулы ЭГ_3 .

TlF_3 – т. пл. 550°C (разл.), раств. в H_2O ; $\text{TlCl}_3(\text{к})$ – разл. при 40°C , раств. в H_2O .

$\text{TlCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{к})$; $\text{TlBr}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{TlI}_3(\text{к})$ – черный, мало раств. в H_2O , в растворе устанавливается равновесие $\text{Tl}^{3+} + 3\text{I}^- \rightleftharpoons \text{Tl}^+ + \text{I}_3^-$.

Оксиды Ga_2O_3 – т. пл. 1795°C ; In_2O_3 – желтый, т. пл. 1910°C , возг., при нагревании становится коричневым; Tl_2O_3 – т. пл. 716°C , т. кип. 1169°C , при 500°C разл. с выделением O_2 .

Сульфиды. B_2S_3 – т. пл. 310°C , легко возг. в токе H_2S ; Al_2S_3 – т. пл. 1120°C ; Ga_2S_3 – желтый, т. пл. 1250°C , полностью гидролизуется; In_2S_3 – желтый, т. пл. 1050°C , не раств. в H_2O ; Tl_2S_3 – черный, т. пл. 260°C , не раств. в H_2O .

Нитрид BN – графитоподобный, т. пл. 3000°C (под давлением N_2), возг. с разл. при 1000°C , $d(\text{B}-\text{N}) = 145$ пм (в слоях атомов); BN – алмазоподобный, разл. при 2000°C , $d(\text{B}-\text{N}) = 157$ пм.

Хорошо растворимые в воде соли: $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ga}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{In}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$.

«Алмазоподобные полупроводники» (реш. сфалерита) GaP – т. пл. 1467°C , GaAs – т. пл. 1245°C ; GaSb – т. пл. 712°C ; InP – т. пл. 1058°C ; InAs – т. пл. 942°C ; InSb – т. пл. 525°C .

7.4. ПОДГРУППА IVA (УГЛЕРОД, КРЕМНИЙ, ГЕРМАНИЙ, ОЛОВО, СВИНЕЦ)

7.4.1. Углерод

Соединения углерода изучают в курсе органической химии. Только немногие из них считаются 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 соединениям: 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 +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 и диоксид углерода CO и CO_2 , карбонилы металлов $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ и др.; карбонаты, циановодород HCN , цианиды, комплексы, содержащие CN^- , тиоцианаты KNCS и др.; сероуглерод CS_2 , фосген COCl_2 , тетрахлорид углерода CCl_4 , карбиды CaC_2 , Fe_3C , WC , MoC .

2. Природные ресурсы. Содержание углерода в земной коре составляет 0,1%. Большая часть его входит в состав карбонатов (CaCO_3 , MgCO_3), нефти, каменного и бурого угля, сланцев, природного газа. Наибольшие запасы природного газа, по-видимому, находятся на дне океанов и в зоне вечной мерзлоты в виде так называемых газогидратов — клатратов, содержащих преимущественно метан CH_4 , включенный в кристаллическую решетку льда. Добыча углеводородов из газогидратов — задача будущего.

Содержание CO_2 в атмосфере невелико ($\approx 0,03\%$), 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. Внешняя электронная оболочка атома углерода в основном и возбужденном состоянии имеет строение: $2s^2 2p^2$ и $1s 2p_x p_y p_z$. Таким образом, в валентном состоянии атом углерода имеет четыре неспаренных электрона и во внешнем электронном слое отсутствуют как свободные атомные орбитали, так и неподеленные электронные пары (только для одного элемента, кроме углерода, — водорода характерно подобное состояние атома). Такое электронное строение атома углерода обуславливает две характерные его особенности: возможность образовывать четыре ковалентные связи и неспособность к донорно-акцепторному взаимодействию.

В шкале электроотрицательностей углерод занимает положение посередине, поэтому он может образовывать ковалентные связи с атомами элементов периодической системы, стоящих от него слева (в том числе H), справа (O, N, галогены) и снизу (Si, Ge, Sn, Pb).

Из-за неспособности атома углерода к донорно-акцепторному взаимодействию его связи (одинарные) с водородом, у которого нет неподеленных электронных пар, и с другими атомами, имеющими неподеленные пары электронов, а также связи C—C имеют примерно одинаковую прочность (если бы связи резко отличались по прочности, то какие-то соединения были бы значительно более устойчивыми и все другие легко превращались бы в них). Способность атома углерода образовывать четыре ковалентные связи обуславливает возможность разветвления цепей углеродных атомов и формирования циклических структур. Образование цепей $\dots\text{C}-\text{C}-\text{C}-\dots$ энергетически значительно выгоднее, чем молекул C_2 , в которых углерод двухвалентен (см. разд. 2.5) и имеет менее прочные π -связи, чем σ -связь в цепях $\dots\text{C}-\text{C}-\text{C}-\dots$.

Электронное строение атома углерода определяет ряд особых свойств органических соединений. В частности, органические молекулы не образуют прочных кристаллических решеток, отличаются значительной подвижностью, и органические вещества способны 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 частицы C_2 , $\cdot\text{CN}$, $\cdot\text{CH}_3$, $:\text{CH}_2$, $:\text{CH}$). Коор-

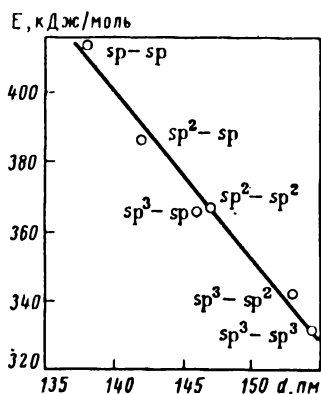


Рис. 3.16. Зависимость энергии одинарной связи C-C от ее длины

динационное число атома C 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 в образовании связи при перекрывании s-орбиталей некоторый вклад вносят p-орбитали, то для p-элементов связи короче (а потому и прочнее) в результате вклада

s-состояний в основную p-связь. Это наиболее отчетливо проявляется для углерода. Зависимость роста прочности одинарной связи C-C от уменьшения ее длины близка к линейной (рис. 3.16).

Координационные числа выше 4 для углерода нехарактерны, так как его атом не имеет d-орбиталей во внешнем электронном слое. В некоторых карбидах у атома C к. ч. = 6 вследствие связывания частиц в прочную кристаллическую решетку. Образование ионов 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. 3.17) состоит из плоских слоев атомов, которые находятся на расстоянии 334 пм и слабо связаны между собою. Поэтому графит легко разделить на чешуйки (он используется как твердая смазка). Химическая связь между атомами углерода в слоях аналогична связям в бензоле — существуют 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 ($\rho = 2,22 \text{ г/см}^3$), электропроводен, обладает высокой теплопроводностью, в этом отношении он похож на металлы. Это самое тугоплавкое из простых веществ, т. пл. 4492°C (под давлением 10 МПа; при атмосферном давлении углерод возгоняется при $\approx 3700^\circ\text{C}$, не плавясь).

Природный графит встречается редко и находит ограниченное применение. В больших количествах используют искусственный графит, получаемый нагреванием в электропечи при $2200\text{--}2800^\circ\text{C}$ 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 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. 3.17 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

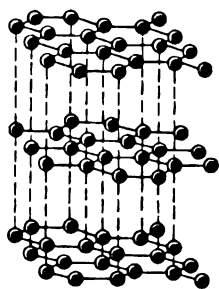


Рис. 3.17. Кристаллическая решетка графита

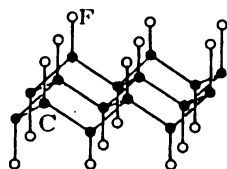


Рис. 3.18. Структура фторида графита

электропроводности (значения этих свойств различаются в зависимости от направления в образце почти на два порядка), тончайшее и очень прочное графитовое волокно (из него изготавливают ткань, выдерживающую в отсутствие окислителей температуру $\approx 2000^\circ \text{C}$).

Благодаря тому, что слои атомов в графите находятся далеко друг от друга, в его кристаллическую решетку могут внедряться различные атомы и молекулы: В, 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 соотношениям отвечают соединения C_8K , C_{24}Na , C_9AlCl_3 и др. Часто включенное вещество химически взаимодействует с атомами углерода в графите. Так, известен продукт состава CF_x ($x \leq 1,12$) — белый и неэлектропроводный «фторид графита»; его структура состоит из «гофрированных» слоев атомов C и плоских слоев атомов F (рис. 3.18), $d(\text{C}-\text{C}) = 154$ пм, $d(\text{C}-\text{F}) = 141$ пм, $\angle \text{CCC} = 111^\circ$. Другие соединения графита хорошо проводят ток (некоторые лучше, чем чистый графит).

К разновидностям графита относят также сажу и древесный уголь. Как показывает рентгеноструктурное исследование, эти вещества состоят из мельчайших беспорядочно расположенных частиц графита.

Высокодисперсный углерод обладает значительной адсорбционной способностью. Один из широко применяемых адсорбентов — активный уголь. Его получают обработкой древесного угля перегретым водяным паром, который удаляет смолистые вещества, заполняющие поры угля, которые повторяют капиллярное строение древесины. В качестве адсорбентов применяют также угли, получаемые из других животных и растительных тканей — кости, крови, фруктовых косточек.

Явление адсорбции было открыто при изучении древесного угля. Способность угля поглощать газы была установлена в 1773 г. Шееле (Швеция) и в 1777 г. Фонтана (Франция). В 1785 г. академик Т. Е. Ловиц (Россия) выявил способность угля адсорбировать растворенные вещества, 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 собой углерод (графит), содержащий значительное количество примесей (зола).

Другой аллотропной формой углерода является алмаз. Его плотность ($3,51 \text{ г/см}^3$) выше, чем графита. В кристаллической решетке алмаза (см. разд. 3.2) каждый атом образует четыре ковалентные связи с соседними атомами (sp^3 -гибридизация, $d(\text{C}-\text{C}) = 154$ пм). Известны кристаллы алмаза, имеющие кубическую и гексагональную решетки. Гексагональный алмаз «встре-

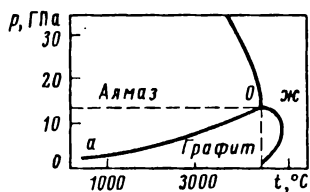


Рис. 3.19. Диаграмма состояния углерода

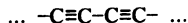
чается в природе исключительно редко. Кристаллы с кубической решеткой обычно имеют форму октаэдров. Изредка находят алмазы, окрашенные примесями в различные цвета, они особенно ценятся. Значительная часть природных кристаллов темные, они ценятся меньше, чем прозрачные ювелирные алмазы.

Алмаз – самый дорогой из драгоценных камней. Массу алмаза 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 давление и температуру. Термодинамический расчет равновесия графит – алмаз был впервые опубликован О. И. Лейпунским в 1939 г. (СССР). Первые искусственные алмазы получены в Швеции (Э. Лундблад с сотр., 1953 г.). В нашей стране создана мощная промышленность искусственных алмазов. Организатором этих работ был академик Л. Ф. Верещагин.

Диаграмма состояния углерода представлена на рис. 3.19. Из этой диаграммы следует, что графит переходит в модификацию алмаза при высоком давлении, причем необходимое давление увеличивается при повышении температуры. Однако при относительно низкой температуре процесс превращения графита в алмаз идет с ничтожно малой скоростью. Обычно синтез алмаза ведут при $\approx 1800^\circ\text{C}$ и ≈ 6 ГПа с применением растворителей (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. (В. В. Коршак, А. М. Сладков, В. И. Касаточкин) получена новая модификация углерода, состоящая из ацетиленовых фрагментов (полиин); ее назвали α -карбином (позднее это вещество было обнаружено 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 двухмерную модификацию, то карбин можно считать линейным полимером углерода, представляющим собою его одномерную модификацию.

α -Карбин – черный мелкокристаллический порошок, полупроводник: под действием света его электропроводность сильно возрастает. Карбин – наиболее стабильная форма углерода:

$$\text{C (карбин)} - \text{C (графит)} \quad \Delta G_f^\circ = 39,9 - 0,00532T \quad (\text{кДж/моль})$$

Теплота сгорания карбина (-360 кДж/моль) меньше, чем у графита (-393 кДж/моль), здесь сказывается эффект сопряжения π -связей. Расстояние между цепями у карбина меньше (295 пм), чем между слоями графита.

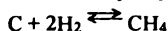
Получен также другой линейный полимер углерода (поликумулен, или β -карбин):



Его отличие от α -карбина доказано как физическими методами (в частности, спектральными), так и химическими (при озонировании α -карбин превращается в щавелевую кислоту, β -карбин — в угольную кислоту).

4. Соединения. Водородные соединения углерода — углеводороды — изучаются в курсе органической химии. Поэтому кратко отметим лишь некоторые свойства простейшего из них метана CH_4 .

Метан образуется при взаимодействии углерода с водородом:



При низких температурах реакция идет медленно, а при высоких ее равновесие смещено влево. В лабораторных условиях CH_4 получают нагреванием безводного ацетата натрия со щелочью:



Основным промышленным источником метана является природный газ, содержащий $\approx 94\%$ CH_4 .

Метан — горючий газ без цвета, вкуса и запаха, т. кип. $-162^\circ C$, т. пл. $-183^\circ C$, малорастворим в воде и химически не реагирует с ней при комнатной температуре.

При температуре около $0^\circ C$ и более низкой CH_4 образует гидрат со льдом $CH_4 \cdot 5,75 H_2O [(CH_4)_8(H_2O)_{46}]$, являющийся клатратом. Выше было сказано о больших природных запасах этого соединения. Возможность образования данного соединения следует учитывать при эксплуатации газопроводов — если газ содержит влагу, то при низкой температуре происходит закупорка газопровода гидратом.

В технологии неорганических веществ большое значение имеет конверсия метана, лежащая в основе промышленного способа получения водорода (см. разд. 7.7.1).

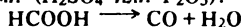
Известно несколько кислородных соединений углерода — CO , CO_2 , C_3O_2 , C_5O_2 , C_6O_8 и циклические соединения (эфиры) $C_{12}O_{12}$ и $(C_4O_3)_n$. Наиболее распространенными из указанных оксидов являются CO и CO_2 , относящиеся к неорганическим соединениям.

Моноксид углерода CO — бесцветный, малорастворимый в воде газ, без запаха. Очень ядовит («угарный газ»), гемоглобин крови, связанный с CO , утрачивает способность соединяться с кислородом и быть его переносчиком. Предельно допустимая концентрация CO в воздухе $0,02$ мг/л. На воздухе 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 и другие вредные примеси в выхлопных газах. Такие приставки разработаны и используются, хотя дороги, так как в состав контактной массы входят платиновые металлы.

При рассмотрении электронного строения молекулы CO (см. разд. 2.5) отмечалось, что она изoeлектронна с молекулой N_2 . Это иллюстрирует также рис. 3.20, показывающий, что энтропии обоих веществ в кристаллическом, жидком и газообразном состояниях при одной и той же температуре почти не отличаются. Изoeлектронными молекуле CO являются также существующие в вакууме частицы BF , NO^+ , BeF^+ , CN^- и BO^- .

В лабораторных условиях CO получают, действуя на муравьиную кислоту водоотнимающими веществами (H_2SO_4 или P_2O_5):



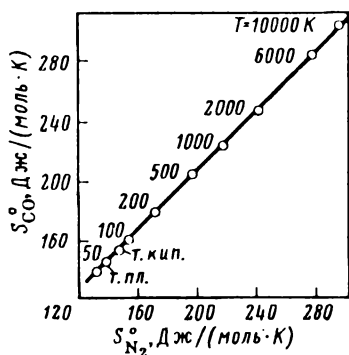


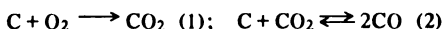
Рис. 3.20. Взаимосвязь между энтропиями N_2 и CO при одинаковых температурах

Однако нельзя считать оксид CO ангидридом муравьиной кислоты. Химическая связь в этих соединениях различная — в молекуле 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 $\Delta G^\circ > 0$:



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:



В этом промышленном процессе получается смесь CO с азотом воздуха, называемая генераторным газом. Если пропускать через нагретый уголь водяной пар, то образуется смесь CO с H_2 — водяной газ:

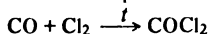


Эта реакция эндотермична, поэтому уголь охлаждается. Для поддержания его в раскаленном состоянии можно чередовать процессы получения водяного и генераторного газов.

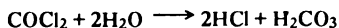
При высоких температурах ($1000^\circ C$) равновесие реакции (2) получения CO смещено вправо, при низких — влево (для данной реакции $\Delta H^\circ = 172 \text{ кДж}$, $\Delta S^\circ = 176 \text{ Дж/К}$). При комнатной температуре скорость реакции разложения CO на углерод и CO_2 ничтожно мала. Заметное разложение наступает при $500\text{--}700^\circ C$, с чем приходится считаться на практике. Если газ, содержащий CO , идет в 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, только при высокой температуре. Реакция восстановления оксидов металлов с помощью CO имеет широкое применение в металлургии.

Другое характерное свойство монооксида углерода — склонность к реакциям присоединения, что обусловлено валентной ненасыщенностью углерода в данном соединении. Так, CO реагирует с хлором с образованием оксихлорида углерода (техническое название фосген):

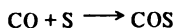


Реакция ускоряется при действии света и катализаторов. Фосген — бесцветный газ, т. кип. $8^\circ C$, т. пл. $-118^\circ C$. Очень ядовит. Медленно гидролизуются:



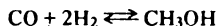
Таким образом, фосген — хлорангидрид угольной кислоты.

При нагревании CO реагирует с серой с образованием оксида-сульфида углерода



Сульфидоксид углерода — бесцветный газ.

При нагревании под давлением с водородом СО образует метанол:

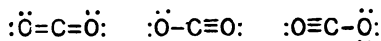


Равновесие данной реакции сдвигается при повышении давления вправо в соответствии с принципом Ле Шателье. Синтез метанола из СО и H_2 — одно из важнейших химических производств.

В отличие от большинства других соединений углерода в молекуле СО имеется неподеленная электронная пара у атома углерода. Поэтому известны комплексы, в которых СО является лигандом. Хлориды OsCl_2 и PtCl_2 легко присоединяют СО, образуя $\text{OsCl}_2 \cdot \text{CO}$ и $\text{PtCl}_2 \cdot \text{CO}$. Для поглощения СО используют концентрированный водный раствор, содержащий CuCl и HCl ; в растворе образуется $\text{CuCl} \cdot \text{CO}$.

Особенно многочисленны продукты присоединения СО к атомам металлов — карбонилы. Их известно около 1000 (включая карбонилы, содержащие, кроме СО, другие лиганды). Химическая связь в карбонилах обсуждается в разд. 2.7, а их свойства рассматриваются в главах, посвященных соответствующим металлам. Для большинства карбониллов так же, как и для многих других комплексных соединений, выполняется *правило Сиджвика*: стехиометрия карбониллов такова, что неподеленные пары лигандов СО достраивают электронную оболочку центрального атома металла до оболочки атома ближайшего благородного газа. Все карбонилы сильно ядовиты.

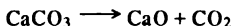
Диоксид углерода CO_2 в отличие от ранее рассмотренных оксидов элементов второго периода системы элементов Li_2O , BeO , B_2O_3 является газом. Такое различие обусловлено ковалентным характером связей в молекуле CO_2 и невозможностью донорно-акцепторного взаимодействия между молекулами CO_2 . Химическая связь и строение CO_2 описаны в разд. 2.5. В молекуле CO_2 расстояние С—О (116 пм) немного меньше, чем в формальдегиде H_2CO (122 пм). Меньшая длина связи, по-видимому, обусловлена наличием некоторой доли тройной связи в CO_2 , т. е. возможен резонанс структур



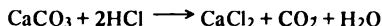
Твердый диоксид углерода испаряется при -78°C , не плавясь, так как его тройная точка лежит при $p > 101$ кПа (511 кПа, см. рис. 3.21). Диоксид углерода тяжелее воздуха.

Вдыхание воздуха, содержащего 10% CO_2 , вызывает паралич органов дыхания.

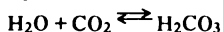
В промышленности CO_2 получают обжигом известняка:



Лабораторный способ основан на реакции



Диоксид углерода растворим в воде (0,9 об. ч. CO_2 на 1 об. ч. H_2O при 20°C), в растворе происходит реакция



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 кислота, $K_1 = 4,2 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 4,8 \cdot 10^{-11}$. Это кажущиеся константы диссоциации, они отнесены к общему количеству растворенного CO_2 , а не к истинной концентрации H_2CO_3 . Но так как молекул H_2CO_3 в растворе мало, то истинные константы диссоциации гораздо больше указанных ($K_1 \approx 10^{-4}$). Равновесие между СО и H_2CO_3 устанавливается не мгновенно. Молекулы H_2CO_3 существуют только в растворе.

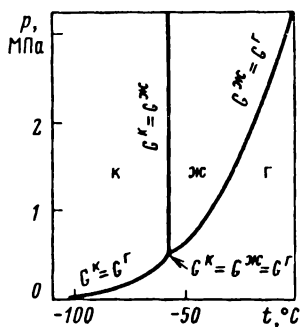


Рис. 3.21. Диаграмма состояния диоксида углерода.

Над линиями равновесий (жидкость – газ и др.) указаны равенства энергий Гиббса соответствующих фаз

Ион CO_3^{2-} имеет плоское треугольное строение (sp^2 -гибридизация и делокализованная π -связь), $d(\text{C}-\text{O}) = 129$ пм.

Соли угольной кислоты – карбонаты. Большинство карбонатов обычно малорастворимо в воде. Хорошо растворяются в воде карбонаты Na, K, Rb, Cs, Ti^+ 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 $\approx 900^\circ\text{C}$, а Ag_2CO_3 при 218°C .

Для щелочных металлов известны кислые карбонаты (гидрокарбонаты) MHC_3 . При слабом нагревании они легко разлагаются:

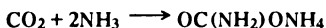


Стабильность гидрокарбонатов растет при переходе от NaHCO_3 к CsHCO_3 . Ионы HCO_3^- обычно объединяются водородными связями с образованием цепочечных структур.

Не растворимые в воде карбонаты получают по обменной реакции солей с Na_2CO_3 или с другими растворимыми карбонатами. При действии растворимых карбонатов гидролизующиеся соли (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 гидроксиды.

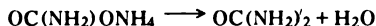
Известны соли неустойчивых пероксоугольной $\text{H}_2\text{CO}_2(\text{O}_2)$, или H_2CO_4 , и пероксодиугольной $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{O}_2)$, или $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_6$ кислот, содержащие пероксидную группу $-\text{O}-\text{O}-$. Средние и кислые соли M_2CO_4 или MHC_3 получают при взаимодействии карбонатов в концентрированных растворах с H_2O_2 , соли $\text{M}_2\text{C}_2\text{O}_6$ – при окислении на аноде карбонатов в охлажденных концентрированных растворах.

При взаимодействии CO_2 с аммиаком образуется карбамат аммония:



Это соль карбаминовой (амидоугольной) кислоты, которую можно рассматривать как амидопроизводное угольной кислоты (одна группа OH заменена на NH_2).

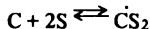
При нагревании под давлением (130°C , 10 МПа) карбамат аммония переходит в карбамид (мочевину) – диамид угольной кислоты:



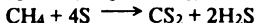
Известно имид-диамидпроизводное угольной кислоты – гуанидин $\text{HN}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$.

Указанные азотсодержащие соединения с одинаковым правом могут быть отнесены как к органическим, так и неорганическим соединениям.

При нагревании ($750\text{--}1000^\circ\text{C}$) углерод реагирует с серой:



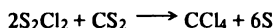
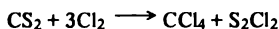
Быстрым охлаждением газовой фазы («закалка равновесия») получают сероуглерод CS_2 . Его синтезируют также из метана (природный газ) и паров серы при $500\text{--}700^\circ\text{C}$ с применением силикагеля в качестве катализатора:



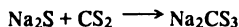
Образующийся при этом сероводород утилизируют, окисляя до элементарной серы.

Сероуглерод CS_2 – жидкость, т. кип. 46°C , т. пл. -112°C , обладает 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°C). Сильно ядовит. В отличие от CO_2 при 25°C сероуглерод термодинамически неустойчив ($\Delta G_{f298}^\circ = -64 \text{ кДж/моль}$).

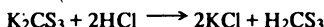
Сероуглерод используют для получения CCl_4 :



С сульфидами металлов CS_2 образует соли тиюгольной кислоты – тиокарбонаты:



Тиокарбонаты – желтые кристаллические вещества. При действии на них кислот выделяется свободная тиюгольная кислота:



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 из них имеют состав CF_4 . Только фторид 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

Реакция углерода с хлором

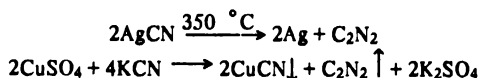


термодинамически возможна при низких температурах, однако скорость ее мала. CCl_4 практически не удается обнаружить. При высоких температурах равновесие сдвинуто влево, поскольку для данной реакции $\Delta S < 0$ (уменьшается число молей газообразных веществ).

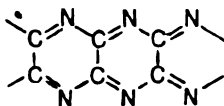
Практическое применение имеют CF_4 и CCl_4 , другие галогениды углерода CF_4 используются редко. Тетрафторид углерода CF_4 – газ, т. кип. -128°C , т. пл. -184°C . Это очень инертное вещество. Его, как и другие фторсодержащие соединения углерода, в частности CF_2Cl_2 , применяют в качестве фреонов – рабочих 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°C , т. пл. -23°C . Как и другие CF_4 , при комнатной температуре CCl_4 не взаимодействует с водой.

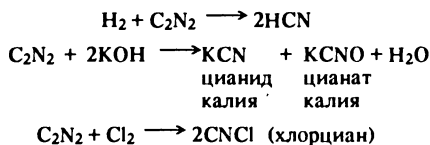
Если для образования CS_2 требуется нагревание примерно до 800°C , то для получения соединения углерода с азотом C_2N_2 – дициана (циана) необходима еще более высокая температура (электрическая дуга). Дициан удобнее получать по реакциям



Молекула дидиана имеет линейное строение: $\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$; $d(\text{C}-\text{C})=137$ пм, $d(\text{C}-\text{N})=113$ пм. При нагревании до 500°C дидиан полимеризуется, образуя темно-коричневую нерастворимую массу - парациан, имеющий строение



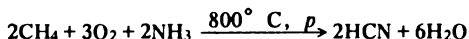
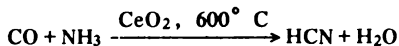
Дициан очень реакционноспособен. Многие реакции дициана по стехиометрическим соотношениям и составам образующихся веществ аналогичны реакциям галогенов (см. разд. 7.7):



Жидкий безводный HCN – сильно ионизирующий растворитель, растворенные в нем электролиты хорошо диссоциируют на ионы. Его относительная диэлектрическая проницаемость при 25° С равна 107 (выше, чем у воды). Это обусловлено линейной ассоциацией полярных молекул HCN за счет образования водородных связей.

$$\text{H}-\text{C}\equiv\text{N:} \rightleftharpoons \text{H}-\text{N}\equiv\text{C:}$$
$$\text{H} \overset{0,04}{\text{---}} \text{C} \overset{0,17}{\equiv} \text{N} \overset{-0,21}{:} \qquad \text{H} \overset{0,04}{\text{---}} \text{N} \overset{0,75}{\equiv} \text{C} \overset{-0,79}{:}$$

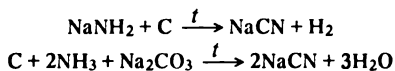
В промышленности HCN получают по каталитическим реакциям



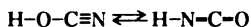
372

d-элементов. Комплексные цианиды в растворах очень стабильны. В этих соединениях имеется дативная связь, аналогичная связи в карбонилах (см. разд. 2.7), причем в отличие от карбониллов в комплексных цианидах связь упрочняется в результате электростатического взаимодействия ионов металла и CN^- .

Цианид натрия получают по реакциям

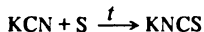


Известны таутомерные циановая и изоциановая кислоты



Это равновесие при комнатной температуре смещено вправо. Изомером данных кислот является гремучая кислота $H-C\equiv N \longrightarrow O$ (ее ртутная соль — гремучая ртуть — используется в качестве детонатора).

При действии серы на цианиды щелочных металлов образуются тиоцианаты — соли тиоциановой кислоты $HNCS$:



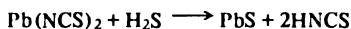
Ранее применявшееся название этой кислоты и соответственно ее солей — роданистая и роданиды.

Тиоцианат аммония синтезируют, нагревая в автоклаве водный раствор NH_3 с CS_2 в присутствии $Ca(OH)_2$:



В кристаллических тиоцианатах $NaNCS$, $Ba(NCS)_2 \cdot 2H_2O$ и других ион металла находится около атома азота, в $AgNCS$, $Hg(NCS)_2$ и др. — около атома серы.

Безводный тиоцианат водорода получают при нагревании тиоцианата свинца (или ртути) в токе H_2 :

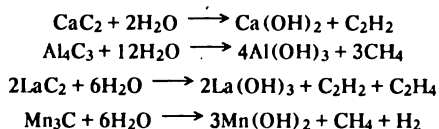


Тиоцианат водорода — бесцветная маслянистая легко летучая жидкость с резким запахом, легко разлагается. Хорошо растворяется в воде, в водном растворе $HNCS$ — сильная кислота ($K = 0,14$), поэтому тиоцианаты щелочных металлов не подвергаются гидролизу. В отличие от цианидов тиоцианаты не ядовиты.

Большое практическое значение имеют карбиды — соединения углерода с элементами, обладающими меньшей, чем он, электроотрицательностью. Обычно их получают при сильном нагревании соответствующих элементарных веществ или их оксидов с углеродом. Иногда необходимы 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 солеподобным карбидам относятся соединения активных и некоторых других металлов (Be_2C , Mg_2C_3 , CaC_2 , Al_4C_3 , LaC_2 , 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):



Разновидность карбидов — 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 углерода занимают октаэдрические пустоты в плотноупакованных кристаллических решетках 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 3390, 3445 и 3190° 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 $\text{TiC}_{0,6-1,0}$ и $\text{VC}_{0,58-1,0}$.

Ковалентными карбидами являются SiC и B_4C . Химическая связь в них приближается к чисто ковалентной, так как и В и Si, являясь соседями углерода в периодической системе элементов, близки к нему по размеру атомов и электроотрицательности.

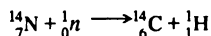
5. Применение. Каменный уголь, нефть, природный газ используют как топливо. Кроме того, на продуктах их переработки в значительной мере базируется технология органических и неорганических веществ. Миллионы тонн кокса ежегодно требует металлургия. Углерод входит в состав многих металлических сплавов, 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, для облицовки электролитических ванн для получения алюминия, в ядерных реакторах (замедлитель нейтронов), в электротехнике (электрошетки в моторах и др.). Графитовое волокно, соединенное полимером, образует композиционный материал* малой плотности ($\rho \approx 2 \text{ г/см}^3$), по прочности значительно превосходящий сталь. Из этих материалов изготавливают детали самолетов и ракет.

Активный уголь в больших количествах используют в качестве адсорбента. Сажа служит наполнителем в резиновых изделиях.

Технические алмазы необходимы при бурении горных пород и обработке твердых материалов. Для изготовления алмазного инструмента обычно применяют искусственные алмазы.

Радиоактивный изотоп ^{14}C используют в качестве «археологических часов». В атмосфере под действием нейтронов космических лучей происходит ядерная реакция



В результате находящийся в атмосфере CO_2 всегда имеет небольшую примесь β -радиоактивного изотопа ^{14}C . Вместе с поглощенным CO_2 этот изотоп переходит в растения (а из них в организмы животных и человека с пищей). 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 ($5,71 \cdot 10^3$ лет) и его содержание в атмосферном CO_2 , вычисляют возраст находки.

* Композиционными материалами (сокращенно «композиты») называют материалы, полученные соединением мелких частиц разнородных веществ. Разработана технология сращивания в единый монолит частиц (и нитевидных кристаллов) таких веществ, как, например, Al_2O_3 и металл или несколько металлов, не сплавляющихся друг с другом. Композиционные материалы обладают комплексом ценных свойств, которых не имеют индивидуальные вещества.

Об использовании карбонатов (Na_2CO_3 , CaCO_3) указывалось при рассмотрении элементов подгрупп IA и IIA. Твердый диоксид CO_2 («сухой лед») применяют для охлаждения пищевых продуктов. Удобство этого хладагента 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°C . Диоксид углерода CO_2 применяют для тушения огня, CO_2 – ингибитор горения; пламя гаснет при содержании в воздухе только 3% CO_2 .

Мочевина $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ является лучшим азотным удобрением, она содержит до 45,5% азота, прекрасно усваивается растениями, ее применение, в отличие от других азотных удобрений, не приводит к понижению pH почвы, ухудшающему развитие растений.

Серовуглерод 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 искусственного волокна (вискозы).

Цианиды применяют для извлечения золота из руд (метод П. Р. Багратиона), вводят в составы, предназначенные для гальванических покрытий металлами, используют во многих органических синтезах.

Термическим разложением карбониллов получают порошкообразные металлы высокой чистоты. Карбонилы широко используют в различных синтезах (металлоорганических соединений, комплексов и др.). Это удобный реагент в препаративной химии, так как, являясь неполярными (или малополярными), карбонилы легко растворяются в различных неводных растворителях, выбором которых можно влиять на ход реакции.

Карбид кальция CaC_2 – сырье для получения ацетилена (ацетилен получают также переработкой природного газа).

Из карбида кремния SiC (техническое название карборунд) изготавливают нагревательные элементы для высокотемпературных электропечей («силитовые» стержни), SiC применяют также как абразивный материал. В металлургии и других промышленных отраслях широко используют различные карборундовые материалы, получаемые из порошка или нитевидных кристаллов SiC . Из карбидов NbC , TaC , HfC и других методом спекания порошка под давлением изготавливают высокоогнеупорные изделия. Карбиды WC и MoC являются твердой составляющей металлорежущего инструмента.

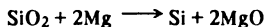
7.4.2. Кремний

1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения. Для кремния характерна степень окисления +4. Важнейшие соединения кремния: диоксид кремния SiO_2 , силикат натрия Na_2SiO_3 и другие соли кремниевых кислот, которые обычно не используются как индивидуальные вещества, а входят в состав различных силикатных материалов – стекла, керамики, фарфора, цемента, кирпича, спаллов и других; тетрахлорид кремния SiCl_4 , карбид кремния 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 минерал кварц SiO_2 обычно в виде песка. 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 диоксида кремния SiO_2 магнием:



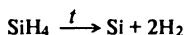
Реакцию инициируют поджиганием реакционной смеси горячей лентой магния. Реакция сильно экзотермична и сопровождается раскаливанием реакционной массы. Образовавшийся оксид MgO удаляют растворением в кислоте HCl .

В промышленности для получения кремния SiO_2 восстанавливают углеродом в электрической печи:



Часто восстановлению подвергают железную руду, представляющую собой смесь оксидов железа с SiO_2 , при этом получают сплав Si с железом – ферросилиций. Этот сплав образуется при более низкой температуре, чем чистый кремний, и во многих процессах вполне его заменяет.

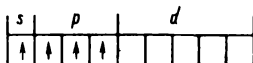
Кремний высокой чистоты (полупроводниковый) готовят восстановлением водородом соединений SiCl_4 или SiHCl_3 , а также разложением силана:



Окончательную очистку полупроводникового кремния проводят вытягиванием монокристаллов Si из его расплава.

4. Свойства. Обычно 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. 1415°C , т. кип. $\approx 3250^\circ\text{C}$, обладает большой твердостью. Химически стоек, при комнатной температуре взаимодействует только с F_2 , Cl_2 и разбавленной щелочью. При высоких давлениях получена металлоподобная модификация кремния.

Конфигурация внешних электронных оболочек атома кремния в основном состоянии $3s^2 3p^2$, а в возбужденном, валентном, состоянии $3s 3p_x p_y p_z$



Таким образом кремний образует с атомами других элементов четыре ковалентные связи. Координационное число кремния в соединениях обычно равно 4 (sp^3 -гибридизация), но, в отличие от углерода, может быть и 6 ($sp^3 d^2$ -гибридизация).

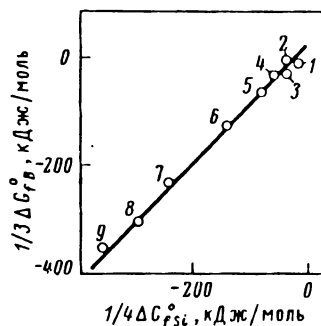
Наличие свободных d -орбиталей в атоме Si делает возможным донорно-акцепторное взаимодействие его с атомами, имеющими неподеленные электронные пары с энергией, близкой к энергии электронов в атоме кремния. Донорно-акцепторное взаимодействие значительно упрочняет связь с атомами таких элементов и приводит к образованию пространственных структур – кристаллических решеток, состоящих из атомов, прочно связанных полярными ковалентными связями. Сказанное можно подтвердить сопоставлением теплот образования ΔH_f° (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	34	–393	–912

Если для водородных соединений ΔH_f° различаются не очень сильно, то при переходе от CO_2 к 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

Рис. 3.22. Взаимосвязь между стандартными энергиями Гиббса образования аналогичных соединений кремния и бора:

1 – SiC и B₄C; 2 – SiL₄ и BL₃; 3 – SiS₂ и B₂S₃; 4 – Si₃N₄ и BN; 5 – SiBr₄(к) и BBr₃(ж); 6 – SiCl₄(ж) и BCl₃(ж); 7 – SiO₂ и B₂O₃; 8 – H₄SiO₄ и H₃BO₃; 9 – SiF₄ и BF₃(г)

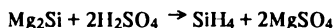


углерода кремний может иметь к. ч. >4. Следовательно, при столкновении молекул кремневодородов с молекулами кислорода и других веществ легко образуются активные комплексы, обеспечивающие быстрое течение реакций. По-видимому, по этой причине кремневодороды, в отличие от углеводородов, самовоспламеняются на воздухе, а галогениды SiL₄, в отличие от SiL₄, быстро гидролизуются.

Наиболее наглядное свидетельство возможности донорно-акцепторного взаимодействия в соединениях кремния дают структура и свойства трисилиламина N(SiH₃)₃. По аналогии с аммиаком NH₃ и триметиламином N(CH₃)₃ можно было бы предположить, что молекула N(SiH₃)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(SiH₃)₃ не взаимодействует с кислотами Льюиса (BF₃ 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 NH₃ и его производных и обусловлены наличием у атома азота неподеленной пары электронов.

Кремний по многим свойствам похож на бор (диагональное сходство в периодической системе элементов). 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. 3.22, свидетельствующей о близости значений ΔG°_f (в расчете на 1 моль эквивалент) аналогичных соединений этих элементов (прямая на этом рисунке отвечает одинаковому химическому средству соединений-аналогов).

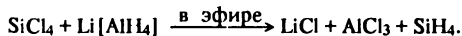
5. Соединения. Кремний не реагирует с водородом. Аналогично бороводородам кремневодороды (силаны) получают косвенными методами. При действии на силициды (соединения кремния с металлами) растворенных кислот образуется смесь силанов Si_nH_{2n+2} (где n = 1 ÷ 6), в которой преобладает моносилан (≈ 40%):



Этот метод дает небольшой выход силанов (≈ 25%) из-за их последующего взаимодействия с водой. С высоким выходом идет аналогичная реакция в среде жидкого аммиака:

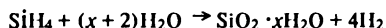


Моносилан получают также действием гидridoалюмината лития на хлорид кремния:

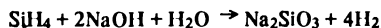


Силаны — легколетучие вещества. Ядовиты. На воздухе они самовоспламеняются. Так как связи Si–Si (E_{св} = 226 кДж) и Si–H (E_{св} = 323 кДж) менее прочны, чем связи C–C (E_{св} = 356 кДж) и C–H (E_{св} = 416 кДж), то силаны менее многочисленны, чем углеводороды. Силаны весьма реакционно-

способны и являются сильными восстановителями. В отличие от углеводородов они реагируют с водой при комнатной температуре:

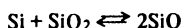


Взаимодействие происходит быстрее в щелочной среде:

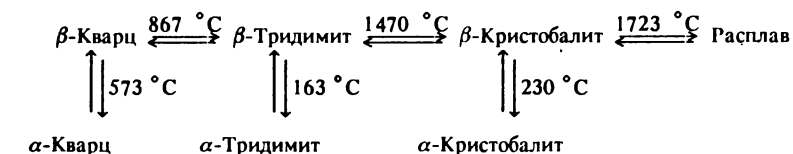


С галогенами силаны реагируют бурно (со взрывом), образуя галогениды SiG_4 .

При сильном нагревании кремний энергично взаимодействует с кислородом, образуя диоксид кремния SiO_2 . Образующийся при высоких температурах монооксид кремния SiO (коричневое твердое вещество) при комнатной температуре термодинамически неустойчив. Он может быть получен в метастабильном состоянии «закалкой равновесия»:



Диоксид кремния SiO_2 существует в виде нескольких модификаций, их взаимные превращения при 101 кПа происходят по схеме

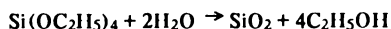


Обычной формой SiO_2 является α -кварц.

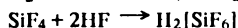
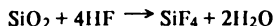
При высоком давлении получен ряд других модификаций SiO_2 . Зависимость, представленная на рис. 3.23, показывает, что уплотнение структуры SiO_2 приводит к уменьшению его энтропии.

Кристаллическая решетка SiO_2 (и силикатов) состоит из атомов кремния, окруженных четырьмя атомами кислорода — кремнекислородных тетраэдров $[\text{SiO}_4]$. Взаимное расположение этих тетраэдров, связанных общими вершинами, может быть различным, что обуславливает существование огромного многообразия структур силикатов.

При охлаждении расплава SiO_2 образуется стекловидная форма — плавленый кварц, или кварцевое стекло. Особо чистое кварцевое стекло (содержание примесей $\approx 10^{-6}\%$) вырабатывают из SiO_2 , полученного гидролизом в газовой фазе этоксисилана:



Диоксид кремния SiO_2 практически не растворяется в воде при комнатной температуре. В воде, нагретой под давлением выше 100°C , кварц заметно растворяется, и этим пользуются для выращивания больших (30 см и более) монокристаллов искусственного кварца. На кварц не действуют никакие кислоты, кроме фтороводородной:



Со щелочами кварц реагирует медленно при комнатной температуре, нагревание ускоряет процесс

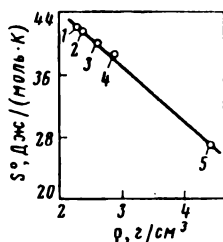
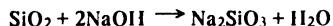


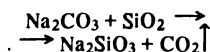
Рис. 3.23. Взаимосвязь между плотностью различных модификаций SiO_2 и их энтропией:

1 — α -тридимит; 2 — α -кристаллит; 3 — α -кварц; 4 — коэзит; 5 — стишовит (две последние формы получают при высоком давлении)

Рис. 3.24. Строение анионов кремниевых кислот

Формула Na_2SiO_3 условна, так как образующиеся силикаты натрия имеют различный состав и строение в зависимости от условия реакции.

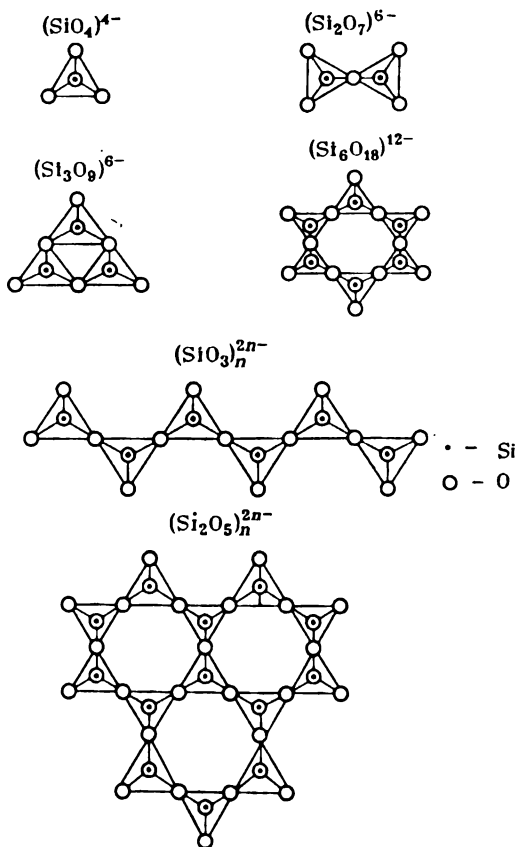
Будучи нелетучим кислотным оксидом, SiO_2 при сильном нагревании вытесняет из солей оксиды с более высоким давлением пара, например:



При сплавлении SiO_2 с оксидами металлов образуются соли различных кремнезых кислот – силикаты.

Как уже отмечалось, решетки силикатов состоят из кремнекислородных тетраэдров. На рис. 3.24 показано строение различных кремнекислородных анионов (тетраэдр в плане представляет треугольник). Простейшим является тетраэдрический анион ортокремниевой кислоты $(\text{SiO}_4)^{4-}$. Два соединенных через кислородный мостик тетраэдра образуют анион дикремниевой кислоты $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$.

Известны как циклические, так и цепные силикат-полианионы. К первым относятся ионы $(\text{Si}_3\text{O}_9)^{6-}$ и $(\text{Si}_6\text{O}_{18})^{12-}$. Общая формула подобных анионов $(\text{SiO}_3)_n^{2n-}$; анион метакремниевой кислоты H_2SiO_3 можно рассматривать как простейший ($n=1$). Запись типа $\text{M}^{2+}\text{SiO}_3$ условна, так как в структурах метасиликатов находятся либо циклические, либо цепные полианионы, образующие пироксеновые* цепи. Известны также амфиболовые** цепи, состоящие из звеньев $(\text{Si}_4\text{O}_{11})^{6n-}$, а также полианионы состава $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n^{2n-}$ в виде плоских сетчатых слоев. Различают ортосиликаты, например оливин Mg_2SiO_4 , диортосиликаты, в частности, тортейтит $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, силикаты, содержащие как циклические, например бенитоит $\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$, берилл $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$, так и цепные полианионы, в частности, пироксены, например сподумен $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$,



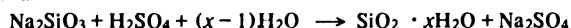
* Пироксены – группа минералов, в основном, метасиликаты железа и магния.

** Амфиболы – группа породообразующих минералов, например, роговые обманки.

и амфиболы, например тремолит $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$, а также силикаты, состоящие из большого числа слоев, где пироксеноподобные цепи спиты в двухмерные сетки $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n^{2n-}$, между которыми расположены катионы. Легкая расщепляемость асбеста $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ объясняется сравнительно слабой междоочечной связью в амфиболах. Аналогичной особенностью характеризуются различные виды слюды, принадлежащие к силикатам с плоскими сетчатыми полианионами. Формулы силикатов иногда записывают, представляя эти вещества как соединения оксидов – оливин $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$, тортвейтит $\text{Sc}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и т. д.

Трехмерные структуры образуют так называемые каркасные минералы. К ним относятся алюмосиликаты. Их можно рассматривать как силикаты, в которых атомы Si частично замещены на атомы Al, причем Al, так же как и атом Si окружен четырьмя атомами кислорода. Так, замена в структуре аниона полиметакремниевой кислоты каждого четвертного атома Si на Al отвечает ортоклазу $\text{K}(\text{AlO}_2)(\text{SiO}_2)_3$, т.е. KAlSi_3O_8 . Цеолиты – алюмосиликаты состава $\text{M}_k^+ \text{T}_n(\text{AlO}_2)_k(\text{SiO}_2)_l \cdot m\text{H}_2\text{O}$ (m, k, l, n – целые числа), где M – обычно ион щелочного или щелочноземельного металла. Примером может служить алюмосиликат состава $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$, который обезвоживается при температуре 350 °С. Обезвоженные цеолиты имеют ажурную структуру, содержащую каналы одинакового размера, но разного для различных цеолитов и варьирующего от 100 до 1000 пм и выше. Это широко используемые адсорбенты. В частности, с помощью цеолитов можно «сортировать» молекулы по размеру, поэтому цеолиты иногда называют «молекулярными ситами».

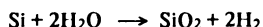
В воде хорошо растворимы только силикаты щелочных металлов. Силикат натрия, получаемый сплавлением соды с SiO_2 в виде стекловидной массы, называют растворимым стеклом, а его раствор – «жидким стеклом». От соотношения содержаний $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ – модуля растворимого стекла – сильно зависят свойства данного продукта. При добавлении кислоты к раствору силиката натрия образуется студенистый осадок – гель кремниевой кислоты неопределенного состава:



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.

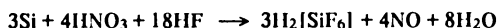
Кремниевые кислоты слабее угольной кислоты, они выпадают в осадок при действии CO_2 на растворы силикатов. Соли кремниевых кислот сильно гидролизуются. Это одна из причин разрушения силикатов в природе.

Кремний в обычных условиях не реагирует с водой, но при высоких температурах происходит реакция

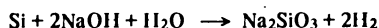


Аналогично при сильном нагревании кремний вытесняет из соединений некоторые металлы.

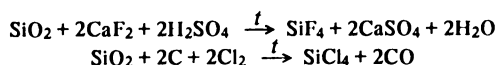
Кислоты на кремний не действуют, за исключением смеси HF с HNO_3 :



Этот процесс идет благодаря образованию прочного комплексного иона $[\text{SiF}_6]^{2-}$. В растворах щелочей кремний растворяется с выделением водорода:



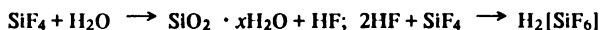
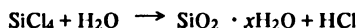
Кремний легко реагирует с галогенами, образуя галогениды SiF_4 . Наибольшее практическое значение имеют SiF_4 и SiCl_4 , их получают по реакциям:



Фторид SiF_4 – газ, хлорид SiCl_4 – жидкость. Молекулы SiF_4 имеют тетраэдрическое строение (sp^3 -гибридизация). В отличие от кислородных соединений кремния галогениды не образуют полимеры, связанные донорно-акцепторной связью. Это, по-видимому, обусловлено значительным различием энергий валентных орбиталей атомов Si и галогенов, что препятствует образованию прочной донорно-акцепторной связи $\text{Si} \leftarrow \text{F}$, а также пространственными затруднениями. Известны соединения $\text{Si}_n\text{F}_{2n+2}$, 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.

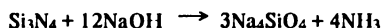
Галогениды SiF_4 быстро гидролизуются; для SiF_4 гидролиз сопровождается комплексобразованием:



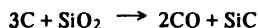
В свободном состоянии фторкремниевая кислота $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ в значительной степени распадается на HF и SiF_4 , в водном растворе устойчива; $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ – сильная кислота. В отличие от HF она не действует на кварц и стекло. Известны многие ее соли – фторосиликаты. Анион $[\text{SiF}_6]^{2-}$ 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 общими ребрами, SiS_2 гидролизуетсся при комнатной температуре.

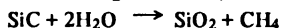
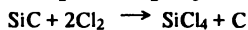
Нитрид Si_3N_4 образуется при высокой температуре ($> 1300^\circ\text{C}$) при взаимодействии Si и N_2 . Это твердое устойчивое соединение; медленно реагирует с расплавом NaOH и с HF в горячем концентрированном растворе:



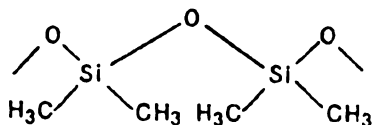
Карбид кремния (карборунд) SiC в больших количествах получают в электрических печах при $\approx 2300^\circ\text{C}$ по реакции с избытком углерода



Карборунд SiC – твердое, тугоплавкое вещество. Его кристаллическая решетка аналогична решетке алмаза. Так как связь Si–C слабее, чем C–C, то карборунд имеет меньшую твердость, 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:

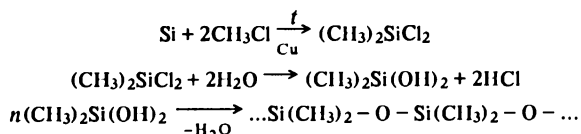


Особый класс соединений составляют кремнийорганические полимеры, построенные из кремнекислородной цепи и содержащие боковые углеводородные группы, например:



Такие соединения называют силиконами, или силоксанами.

Процесс получения таких кремнийорганических соединений проводят в две стадии: сначала каталитический синтез, затем гидролиз и поликонденсация



Молекулярная масса продукта (полидиметилсилоксана) доходит до 2800000. 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 по свойствам на интерметаллические соединения: они электропроводны и имеют составы, не отвечающие обычным степеням окисления элементов.

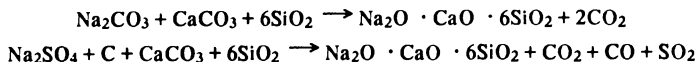
6. Применение. Элементарный кремний в больших количествах используется для получения различных сплавов. Добавка к стали 2–4% Si сильно увеличивает ее магнитную проницаемость, получают динамную и трансформаторную стали, которые применяются для изготовления трансформаторов, электромоторов и генераторов. 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 полупроводниковых устройств (интегральные схемы ЭВМ, солнечные батареи и др.). Разработана технология производства интегральных схем, позволяющая размещать на 1 см^2 поверхности пластинки, вырезанной из монокристалла кремния, десятки тысяч транзисторов и других радиоэлементов.

Ценными свойствами обладает кварц. Изделия из кварцевого стекла выдерживают нагревание до 1200°C 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 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$. Его получают при $\approx 1500^\circ\text{C}$ сплавлением соды, известняка и кварцевого песка:

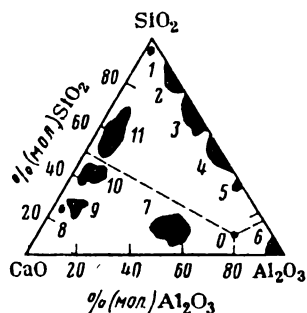


По второй реакции получается менее чистый продукт, поскольку применяемый для восстановления Na_2SO_4 технический углерод содержит примеси (золу).

Состав стекла может изменяться в широких пределах, в зависимости от этого различают 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

Рис. 3.25. Состав материалов, получаемых в силикатной промышленности:

1 – диас; 2 – полукислые огнеупоры; 3 – шамот; 4 – высокоглиноземистые огнеупоры; 5 – плавяный муллит; 6 – корунд; 7 – глиноземистый цемент; 8 – известицеые огнеупоры; 9 – портландцемент; 10 – основные шлаки; 11 – кислые шлаки



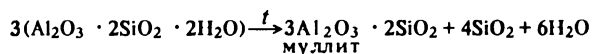
стойкое стекло. Тугоплавкое стекло пирекс имеет повышенное содержание SiO_2 и B_2O_3 .

Большое применение имеют стекловолокно и изготавливаемая из него стеклоткань. Материалы из кварцевого волокна выдерживают температуру выше 1000°C в окислительной атмосфере, сохраняя при этом прочность и эластичность.

Во второй половине нынешнего века появились уникальные по свойствам материалы – ситаллы. Это частично закристаллизованные силикатные стекло-видные фазы (кристаллы имеют микроскопические размеры; термин «ситалл» представляет собой объединение слов «стекло» и «кристалл»). Ситаллы обладают исключительно высокой механической прочностью и химической стойкостью. В нашей стране разработано (И. И. Китайгородский, Н. М. Павлушкин) и осуществлено в большом масштабе (под рук. П. Д. Саркисова) производство ситалла из металлургического шлака, который раньше был отходом.

Из природных алюмосиликатов производят цемент, керамику, огнеупоры, кирпич, фаянс, фарфор, асбоцементные изделия.

При производстве различных видов керамики алюмосиликаты подвергаются сложным превращениям, приводящим к образованию из пластичного сырья высокопрочных термостойких изделий желаемой формы. Например, главной реакцией получения фарфора, фаянса и многих огнеупоров является муллитизация каолинита:



Муллит – единственное* соединение в системе $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, устойчивое при высокой температуре. Состав некоторых материалов, получаемых в силикатной промышленности, показан на рис. 3.25*.

Силикат натрия применяют для огнезащитного покрытия древесины, для упрочнения грунта под фундаментами в зоне вечной мерзлоты, в производстве некоторых силикатных материалов. Фторокремниевую кислоту часто используют в качестве дезинфицирующего средства.

Большое применение имеют цеолиты. Это селективные адсорбенты в процессах глубокой осушки и очистки газов (в том числе природного газа) и раз-

* 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 содержания 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, точке О соответствует состав 8 % (мол.) SiO_2 , 15 % CaO и 77 % Al_2O_3 .

личных органических жидкостей, 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.

Исходными веществами для синтеза кремнийорганических соединений (наличие связи Si—C) являются SiCl_4 и SiH_4 . Из кремнийорганических соединений получают различные каучукоподобные полимеры, выдерживающие длительное нагревание до $+250^\circ\text{C}$ и сохраняющие эластичность даже при -60°C , высокопрочные клеи, огнеупорные лаки и эмали, водоотталкивающие вещества для пропитки тканей, электроизоляционные материалы, морозостойкие и жаростойкие силиконовые смазки, пластмассы разнообразного ассортимента, в частности, пригодные для изготовления протезов, работающих внутри человеческого организма. 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 высокоугнеупорных изделий.

7.4.3. Германий, олово, свинец

1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения. Как и в других главных подгруппах периодической системы элементов, у элементов в подгруппе IVA при переходе сверху вниз становится все более устойчивой низкая степень окисления (+2). Если углерод образует очень мало неорганических соединений, содержащих C^{+2} , то для германия устойчивых соединений Ge^{+2} известно много (хотя характерно состояние Ge^{+4}). Для свинца малочисленны соединения, содержащие Pb^{+4} , характерная степень окисления свинца +2. Для олова в одинаковой мере характерны степени окисления +2 и +4.

Германий применяют обычно в виде простого вещества; его соединения не нашли пока значительного использования. Важнейшими соединениями свинца и олова являются SnCl_4 , $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, SnO_2 , $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, SnSO_4 , PbO , Pb_3O_4 (сурик), PbO_2 , PbS , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

2. Природные ресурсы. Содержание в земной коре составляет $\text{Ge} \approx 10^{-4}\%$, $\text{Sn} 8 \cdot 10^{-3}\%$, $\text{Pb} 1,6 \cdot 10^{-3}\%$. Это мало распространенные элементы. Германий, кроме того, 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.

Сульфид германия GeS_2 встречается как примесь к сульфидам цинка, меди и серебра. 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. Начальной стадией производства германия является извлечение его соединений из природных образований. Германий выделяют по реакции:

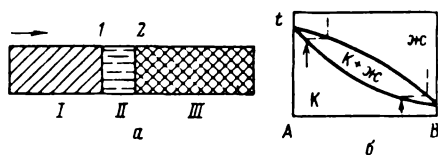


Для получения германия высокой чистоты пользуются зонной плавкой. Этот общий метод глубокой очистки веществ был разработан (1952 г., Пфани, Германия) в связи с потребностью особо чистого германия для полупроводниковой техники. Методом зонной плавки получают германий с содержанием примесей порядка $10^{-6}\%$.

Зонная плавка основана на различной растворимости примесей в твердой и жидкой фазах — в твердой фазе она значительно меньше. Очищаемый образец помещают в длинную узкую лодочку, находящуюся в вакуумированной камере

Рис. 3.26. 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



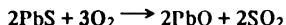
или в инертной атмосфере (рис. 3.26): Лодочку размещают внутри кольцевого электрического нагревателя, под действием которого плавится только короткий участок образца (зона 1—2). Нагреватель медленно, со скоростью порядка 1 см/ч, автоматически передвигают вдоль образца, при этом вместе с нагревателем 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 степени 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 прутки очищаемого материала располагают вертикально в вакуумированной камере и создают расплавленную зону с помощью электронного луча. Жидкость удерживает от стекания поверхностное натяжение расплава.

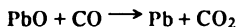
Производство олова и свинца включает стадию обогащения руды, проводимую обычно методом флотации. Олово выделяют по реакции



Для получения свинца сначала подвергают обжигу сульфид свинца:



Затем восстанавливают PbO оксидом углерода, образующимся при взаимодействии кислорода с коксом, добавляемым в шихту:



Технический 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 . Для удаления примеси меди в расплав свинца вводят 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 сам свинец.

Для очистки свинца используют также электролитическое рафинирование (электролит — водный раствор $\text{Pb}[\text{SiF}_6]$ с добавками).

Большое количество олова извлекают обработкой использованных консервных банок хлором, который очень легко реагирует с оловом при комнатной температуре. Образующийся летучий хлорид SnCl_4 (т. кип. 114°C) отгоняют и затем получают из него олово. Железо при комнатной температуре с хлором почти не взаимодействует.

4. Свойства. Германий — хрупкое с металлическим блеском вещество. По свойствам занимает промежуточное положение между металлами и неметаллами.

Олово и свинец — мягкие легкоплавкие металлы; свинец имеет голубоватый оттенок. Некоторые свойства Ge, Sn, Pb указаны в табл. 3.4.

Олово существует в трех модификациях. При температуре ниже 14°C устойчиво α -Sn — серое олово, имеющее алмазоподобную структуру и являющееся полупроводником. Серое олово твердое и хрупкое. В области темпера-

Таблица 3.4. Некоторые свойства германия, олова и свинца

Вещество	Т.пл., °С	Т.кип., °С	ρ , г/см ³	Стандартный электродный потенциал φ° , В
Ge	959,2	≈2850	5,35	≈0 (Ge ²⁺ /Ge)
Sn	231,8	2620	7,30	-0,136 (Sn ²⁺ /Sn)
Pb	327,4	1745	11,34	-0,126 (Pb ²⁺ /Pb)

тур 14–173 °С существует β -Sn – белое олово, обычная металлическая форма олова. В отличие от α -Sn, β -Sn – мягкий металл. При низкой температуре переход β -Sn $\longrightarrow$ α -Sn обычно не происходит и белое олово находится в метастабильном состоянии. Но иногда такой переход осуществляется, и тогда компактный металл превращается в серый порошок (плотности белого и серого олова сильно различаются, для α -Sn плотность $\rho = 5,85$ г/см³). Переходу способствует наличие затравки – кристаллика серого олова. В старину, когда посуду изготавливали из олова, данное превращение называли «оловяной чумой».

Третья форма олова – γ -Sn устойчива выше 173 °С. Переход γ -Sn $\longrightarrow$ 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 ЭH₄.

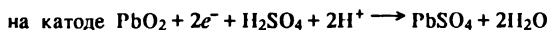
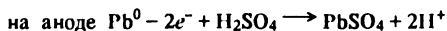
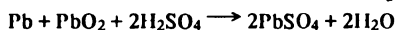
Конфигурация внешних электронных оболочек атомов в основном состоянии: Ge 3d¹⁰4s²4p²; Sn 4d¹⁰5s²5p², Pb 5d¹⁰6s²6p². Проявляемая данными элементами высшая степень окисления +4 отвечает участию в образовании связей всех s- и p-электронов. Основной характер оксидов и гидроксидов усиливается с ростом радиусов ионов Э²⁺; из оксидов данных элементов наиболее кислотный GeO₂, а наиболее основные свойства выражены у PbO. Соединения ЭГ₄ похожи на галогениды неметаллов, а ЭГ₂, особенно PbГ₂, – соли.

Увеличение стабильности степени окисления +2 с ростом порядкового номера элемента подтверждают следующие данные:



Если Ge⁺² – сильный восстановитель, то Pb⁺⁴ – очень энергичный окислитель. Поэтому, например, сосуществование I⁻ (восстановитель) и Pb⁺⁴ исключено, не существуют PbI₄ и PbBr₄, а PbCl₄ – очень неустойчивое соединение. Невозможно получить PbS₂.

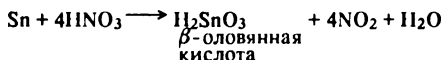
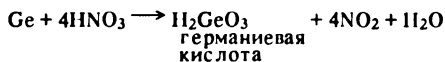
Окислительная активность Pb⁺⁴ проявляется в реакции, происходящей при разряде свинцового аккумулятора:



При заряде аккумулятора идет противоположный процесс.

Рассматриваемые элементы отличаются от углерода (и отчасти от кремния) тем, что образование многих их химических соединений описывает sp³d²-гибридизация. В частности, для этих элементов характерны октаэдрические комплексы (в отличие от углерода; для кремния известен только [SiF₆]²⁻). Примерами таких комплексов являются [Ge(OH)₆]²⁻, [Sn(OH)₆]²⁻, [SnCl₆]²⁻, [PbCl₆]²⁻.

Отличие Pb от Ge и Sn проявляется в реакции взаимодействия их с конц. азотной кислотой:

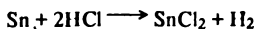


(получающиеся кислоты фактически имеют состав $\text{ЭO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)



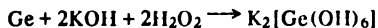
При взаимодействии олова с очень разбавленной азотной кислотой образуется $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$ и продукты восстановления HNO_3 (NH_4NO_3 и др.).

С кислотами, не являющимися окислителями, германий не взаимодействует, а олово и свинец реагируют с выделением водорода:



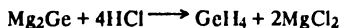
В данном случае образуется SnCl_2 , а не SnCl_4 , так как свободный от оксидов металл и водород в момент выделения являются активными восстановителями. Если металлы реагируют с кислотами с выделением водорода, то, как правило, образуются соединения элементов в низших степенях окисления. Протеканию реакции свинца с серной кислотой и холодной хлороводородной кислотой 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 :

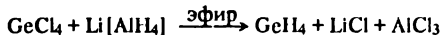


Олово и свинец растворяются в водных растворах щелочей с образованием комплексов $\text{K}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ и $\text{K}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4]$.

5. Соединения. С водородом Ge, Sn и Pb не взаимодействуют. Германиеводород, или моногерман, получают по реакции, аналогичной получению силана:



При этом образуются также Ge_2H_6 и Ge_3H_8 . Более высокий выход продукта дает реакция



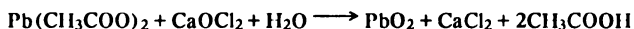
Моногерман GeH_4 – газ; гидриды Ge_2H_6 и Ge_3H_8 – жидкости. Известны полимерные гидриды германия состава $(\text{GeH})_n$ и $(\text{GeI}_2)_n$.

Гидрид олова (станнан) SnH_4 (газ) мало устойчив. Еще менее устойчив гидрид свинца 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 получают 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 $\text{Pb}_3^{12}(\text{Pb}^{4+}\text{O}_4)$ ортосвинцовой кислоты. При действии на сурик азотной кислоты образуется PbO_2 :



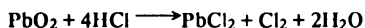
В лаборатории PbO_2 обычно получают окислением ацетата свинца хлорной кислотой:



Диоксид свинца PbO_2 – темно-коричневый порошок. Это сильнейший окисли-

тель. Струя сероводорода из аппарата Киппа, направленная на сухой PbO_2 , загорается, при этом PbO_2 превращается в PbS и PbSO_4 .

При действии хлороводородной кислоты на PbO_2 образуется хлорид PbCl_4 , который легко разлагается на PbCl_2 и Cl_2 . Суммарное уравнение процесса можно записать так:



Тетрахлорид свинца 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:



При охлаждении из раствора выделяются бесцветные кристаллы тетраацетата свинца. В воде PbCl_4 и $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ практически полностью гидролизуются, образуя $\text{PbO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Оксиды EO_2 реагируют со щелочами, образуя соответственно гидроксогерманаты, гидроксостаннаты и гидроксоплюмбаты:

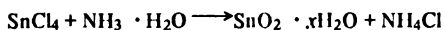


Интенсивность взаимодействия уменьшается при переходе от GeO_2 к PbO_2 . Плюмбаты – сильные окислители.

Метапроизводные $\text{M}_2^+(\text{E}^{4+}\text{O}_3)$ получают сплавлением EO_2 со щелочами или удалением воды при нагревании гидроксо соединений.

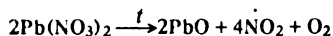
Оксидам EO_2 отвечают амфотерные гидраты с преобладанием кислотных свойств. Выпадающие в осадок из водного раствора EO_2 при их получении всегда содержат некоторое количество связанной воды и их формулу можно записать $\text{EO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Обычно $\text{GeO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ называют германиевой кислотой, а $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и $\text{PbO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ – соответственно гидроксидами олова (IV) и свинца (IV).

Для $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ известны две формы – α и β . Первая форма выпадает из растворов солей Sn^{4+} при действии оснований; удобно пользоваться $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, так как его избыток не вызывает растворения осадка, схема реакции такова:



$\alpha\text{-SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ растворим в кислотах и растворах щелочей; $\beta\text{-SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, получаемый действием конц. 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 $\alpha\text{-SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ постепенно превращается в β -форму, происходит «старение» осадка.

Моноксиды GeO и SnO получают, нагревая $\text{E}(\text{OH})_2$ в токе азота, PbO – по реакции



Оксиды E^{2+}O хорошо растворяются в кислотах, в воде практически нерастворимы. GeO и SnO – сильные восстановители. Моноксиды GeO и SnO – черные порошки, PbO имеет две полиморфные модификации – красную и желтую.

Гидроксиды $\text{E}(\text{OH})_2$ выпадают в осадок при действии щелочей или $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ на соли E^{2+} . Соединения EO и $\text{E}(\text{OH})_2$ амфотерны; у $\text{Ge}(\text{OH})_2$ преобладают кислотные свойства, у $\text{Pb}(\text{OH})_2$ – основные свойства и он растворяется только в концентрированных растворах щелочей. При действии растворов щелочей на EO и $\text{E}(\text{OH})_2$ образуются германаты(II) M_2^+GeO_2 , существующие только в растворе (формула условна); станнаты(II) $\text{M}^+[\text{Sn}(\text{OH})_3]$ и плюмбаты(II) $\text{M}_2^+[\text{Pb}(\text{OH})_4]$; 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 $\text{E}(\text{OH})_2$ очень слабые кислоты. При действии окислителей, в том числе и O_2 , герма-

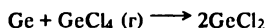
наты(II) и станнаты(II) в щелочной среде превращаются в германаты(IV) и станнаты(IV) $M_2^{II} [O^{4-} (OH)_6]$.

Галогениды $GeCl_4$ и $SnCl_4$ получают непосредственным взаимодействием простых веществ, $GeCl_4$ образуется также при действии конц. хлороводородной кислоты на GeO_2 при нагревании. Хлориды $GeCl_4$ 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 $SnCl_4 \cdot 5H_2O$. Безводный $SnCl_4$ нельзя получить нагреванием кристаллогидрата, так как при этом происходит гидролиз:



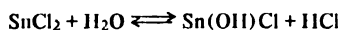
Так как атом Sn имеет свободные *d*-орбитали, то $SnCl_4$ является активной кислотой Льюиса, образующей аддукты с донорами электронных пар. Реагируя с HCl , $SnCl_4$ дает гексахлоростаннат(IV) водорода $H_2[SnCl_6]$. Известны многие соли этой комплексной кислоты, в частности, в качестве протравы при крашении тканей используют $(NH_4)_2[SnCl_6]$.

Дихлорид германия $GeCl_2$ образуется в результате реакции:



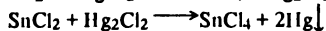
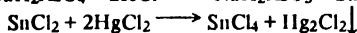
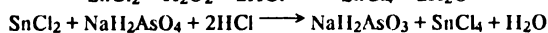
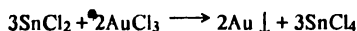
Хлориды $SnCl_2$ и $PbCl_2$ получают, растворяя металлы или оксиды ЭО в конц. HCl (при получении $PbCl_2$ необходимо нагревание, так как в холодной воде он малорастворим). Хлориды ЭСл₂ — кристаллические вещества; $SnCl_2$ образует кристаллогидрат $SnCl_2 \cdot 2H_2O$.

При растворении $SnCl_2$ в воде получается мутный раствор вследствие образования основной соли:

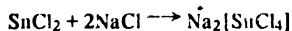


Чтобы сделать его прозрачным, обычно добавляют немного хлороводородной кислоты, это сдвигает равновесие влево и осадок $Sn(OH)Cl$ растворяется.

Дихлорид олова $SnCl_2$ — 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 $SnCl_2$:



Гидролизуемость ЭГ₂ уменьшается при переходе от Ge к Pb. При высоких концентрациях галогенид-ионов образуются комплексы:



Галогениды $PbCl_2$ малорастворимы в холодной воде. Растворимость ярко-желтого PbI_2 сильно возрастает с повышением температуры. При медленном охлаждении нагретого раствора диiodид свинца выделяется в виде ярких блестящих золотистых кристаллов, которые долго удерживаются во взвешенном состоянии — это вещество легко отличить от всех других.

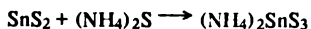
Дисульфиды ЭС₂ — белый GeS_2 и желтый SnS_2 получают нагреванием смеси простых веществ или по реакции:



Дисульфид олова SnS_2 получают нагреванием смеси порошкообразных олова (или его амальгамы), серы и NH_4Cl (для удаления с поверхности олова препятствующей реакции пленки оксида); SnS_2 выделяется в виде золотистых с

металлическим блеском чешуек (сусальное золото). Его используют для приготовления «бронзовой» краски.

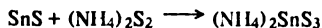
Дисульфид олова SnS_2 реагирует с растворенным $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, образуя растворимый тиостаннат аммония:



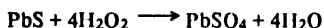
Эту реакцию применяют в аналитической химии для отделения Sn^{4+} от других катионов. При действии кислот тиостаннаты разлагаются, образуя SnS_2 и H_2S . Сульфид SnS_2 растворяется также в растворах щелочей:



Темно-коричневый моносulfид олова SnS выпадает в осадок при действии H_2S на растворы, содержащие Sn^{2+} . Осадок SnS не растворяется в разбавленных кислотах, но растворим в конц. HCl и в кислотах-окислителях. Сульфид SnS не реагирует с сульфидом аммония, но растворяется в растворе дисulfида аммония:



Черный, не растворимый в воде сульфид свинца PbS получают нагреванием смеси простых веществ или осаждением под действием H_2S из растворов, содержащих Pb^{2+} . В растворах $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ он не растворяется. Сульфид свинца реагирует с H_2O_2 с образованием сульфата свинца, выделяющегося в виде белого осадка:



Данную реакцию используют при реставрации старинных картин, создатели которых употребляли свинцовые белила, содержащие основной карбонат свинца $\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{PbCO}_3$; эта соль реагирует 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+} . Сульфат олова SnSO_4 — растворимое соединение (в противоположность PbSO_4). Если необходимо иметь раствор, содержащий ионы Pb^{2+} , то обычно пользуются $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ или $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Их получают, действуя соответствующими кислотами на свинец. Все соединения свинца очень ядовиты.

6. Применение. Германий широко используется как полупроводник.

Приблизительно половина производимого олова идет на изготовление жесты, главным потребителем которой является производство консервов. Значительное количество олова расходуется на получение сплавов — бронзы ($\text{Cu} + 10\text{--}20\%$ Sn), подшипниковых сплавов, припоя. Соединения Sn^{+2} используются 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.

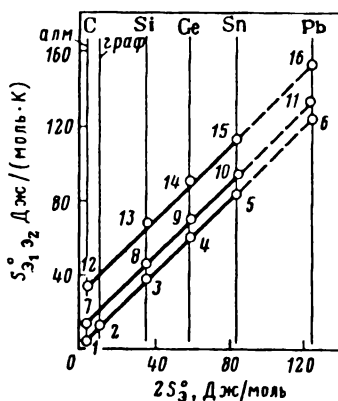
Свинец используется для изготовления оболочек электрических кабелей, как кислотоупорное покрытие для химических аппаратов, для защиты от ионизирующих излучений, в типографском сплаве (Pb с добавкой Sn и Sb), в свинцовых аккумуляторах. Многие соединения свинца являются пигментами (наполнителями масляной краски): ярко-красный сурик Pb_3O_4 , хромовый желтый PbCrO_4 и др. Оксид PbO входит в состав оптического стекла и хрустала. Тетраэтилсвинец $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ — антидетонатор, повышающий октановое число бензина.

7. Некоторые закономерности изменения свойств соединений элементов в подгруппе IVA. Различие свойств соединений элементов в подгруппе IVA по сравнению с подгруппой IIIA больше. Свойства соединений алюминия и таллия различаются значительно меньше, чем у соединений соседних с ними (по периоду) элементов подгруппы IVA — кремния и свинца. 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 элементов под-

Рис. 3.27. Взаимосвязь между стандартными энтропиями изоэлектронных бинарных соединений $\Sigma_1\Sigma_2$ и элементарных веществ Σ подгруппы IVA:

1 – кубический BN; 2 – графитоподобный BN; 3 – AlP; 4 – GaAs; 5 – TlSb; 6 – TlBi; 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 Σ_1 и Σ_2 равно 8



группы IIIA приводит к следующему равенству энтропий в пределах каждого периода (рис. 3.27):

$$2S^\circ(\text{ЭIV}) \approx S^\circ(\text{ЭIIIV})$$

Проведенная на нем через точки 1–6 прямая практически совпадает с биссектрисой координатного угла. Точки 1 и 2 отвечают алмазу, графиту и формам нитрида бора BN аналогичного строения. В ряду BN – AlP – GaAs – InSb – TlBi первые четыре вещества имеют структуру сфалерита, лишь у TlBi решетка типа CsCl.

Близость стандартных энтропий наблюдаемая у изоэлектронных и изоструктурных (α -модификаций) олову соединений элементов пятого периода позволяет вычислить экспериментально неопределенные значения S° , например:

	$2\alpha\text{-Sn}$	InSb	CdTe	AgI
S° , Дж/моль · К	$2 \cdot 27,2 = 54,4$	51,5	–	56,9

Отсюда следует, что для CdTe $S^\circ \approx 54$ Дж/(моль · К).

Наблюдается параллелизм в увеличении значений S° с ростом молекулярной массы в рядах $\text{C}_2\text{H}_4\text{–SnH}_4$.

Отметим также черты сходства в рядах соединений-аналогов элементов подгрупп IVA и IIIA. Это проявляется, в частности, в одинаковом характере изменения теплот образования в рядах сходных соединений элементов рассматриваемых подгрупп. На рис. 3.28 показаны также зависимости для оксидов $\Sigma_2\text{O}_3$ и ΣO_2 , здесь же приведены также значения ΔH_f° для изученных $\Sigma_2\text{O}_3$ и ΣO . Определенную закономерность выявляет рис. 3.28б, на котором сравниваются эти величины для оксидов элементов подгрупп бора (ось абсцисс) и углерода (ось ординат). Значительное отклонение от прямой точки для пары $\text{B}_2\text{O}_3\text{–CO}_2$ обусловлено газообразным состоянием CO_2 . С помощью графика на рис. 3.28б можно оценить неизвестное значение ΔH_f° для In_2O_3 (κ).

Дополнение

Углерод

$w = 0$

Карбиды. Солеподобные, т. пл. ($^\circ\text{C}$): 2150 (Be_2C), >2800 (Al_4C_3), 2655 (ThC_2), 2350 (UC_2), 2300 (CaC_2), >1780 (BaC_2). При действии на них H_2O образуют различные углеводороды. Металлоподобные, т. пл. ($^\circ\text{C}$):

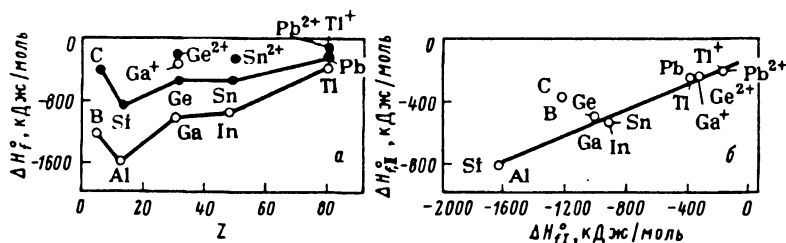


Рис. 3.28. Зависимость стандартных теплот образования оксидов элементов подгрупп IIIA и IVA от порядкового номера элемента (а) и взаимосвязь между стандартными теплотами образования оксидов элементов подгрупп IIIA и IVA (б)

1900 (Cr_3C_2), 1680 (Cr_7C_3), 1650 (Fe_3C), 1520 (CrC), 3250 (TiC), 3735 (ZrC), 3190 (HfC), 2830 (VC), 3500 (NbC), 3900 (TaC), 2660 (WC), 2700 (W_2C), 2690 (Mo_2C) (часто нестехиометрические). Это электропроводные, кислотоупорные материалы. Растворяются в смеси $\text{HF} + \text{HNO}_3$.

$w = +2$

Цианиды. NaCN – р-реш. NaCl , т. пл. 564°C , т. кип. 1197°C , образует кристаллогидрат $\text{NaCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; KCN – т. пл. 634°C .

$w = +3$

Щавелевая кислота и оксалаты. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (рис. 3.29) – т. пл. 189°C (с разл.), возг. при 158°C , раств. в H_2O , $K_1 = 0,1$, $K_2 = 10^{-5}$, образует кристаллогидрат $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с т. пл. 10°C . Оксалаты щелочных металлов раств. в H_2O , ион $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ является бидентатным лигандом во многих комплексах.

Галогенцианы. $\text{FCN} - d(\text{F}-\text{C}) = 126$ пм, т. пл. -82°C , т. кип. -46°C , $\mu = 0,56 \cdot 10^{-29}$ Кл·м; $\text{ClCN} - d(\text{Cl}-\text{C}) = 163$ пм, т. пл. -7°C , т. кип. 13°C ; $\text{BrCN} - d(\text{Br}-\text{C}) = 179$ пм, т. пл. 51°C , т. кип. 61°C , $\mu = 0,97 \cdot 10^{-29}$ Кл·м; $\text{ICN} - d(\text{I}-\text{C}) = 200$ пм, т. пл. 146°C , т. кип. 140°C , $\mu = 1,23 \cdot 10^{-29}$ Кл·м.

$w = +4$

Диоксид CO_2 – в гранецентрированной кубической структуре расположены молекулы CO_2 , ориентированные в трех различных направлениях (рис. 3.30).

Карбонаты. Na_2CO_3 – т. пл. 854°C ; $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; K_2CO_3 – т. пл. 901°C ; $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ разл. при 58°C .

Пероксокарбонаты. MHC_2O_4 , $\text{M}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Na} - \text{Rb}$) разл. при $\approx 80^\circ\text{C}$; $\text{M}_2\text{C}_2\text{O}_6$ ($\text{M} = \text{Na} - \text{Rb}$) гигроскопичны, более стойкие.

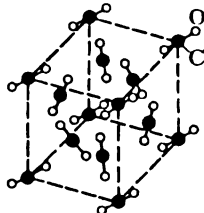
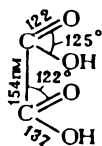


Рис. 3.29. Строение молекулы щавелевой кислоты

Рис. 3.30. Кристаллическая решетка твердого CO_2

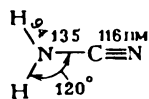
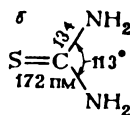
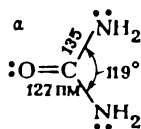


Рис. 3.31. Строение молекулы карбамида (а) и тиокарбамида (б)

Рис. 3.32. Строение молекулы цианамид

Карбамид $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (рис. 3.31а) – т. пл. 133°C , раств. в H_2O и других растворителях, слабое основание, $K_b = 10^{-14}$, с кислотами дает соли, содержащие ион $[\text{CO}(\text{NH}_2)(\text{NH}_3)]^+$, образует аддукты типа $\text{MCl}_2 \cdot 2[:(\text{NH}_2)_2\text{CO}]$ ($\text{M} = \text{Pd}^{+2}$, Pt^{+2} и др.) и типа $\text{MCl}_n \cdot 2[:(\text{OC}(\text{NH}_2)_2)]$ ($\text{M} = \text{Zn}^{+2}$, Cu^{+2} , Fe^{+2} , Co^{+2} и др.). Кристаллическая решетка имеет каналы диаметром ≈ 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°C ; $4\text{KOCN} \xrightarrow{700^\circ\text{C}} 2\text{KCN} + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{N}_2 + \text{CO}$; $\text{NH}_4\text{OCN} \xrightarrow{60^\circ\text{C}} \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (на примере данной реакции Велером в 1824 г. была открыта изомерия).

Цианамид NH_2CN (рис. 3.32) образуется при взаимодействии NH_3 и галогеницианов в эфирном растворе, т. пл. 46°C , раств. в H_2O и органических растворителях, гигроскопичен, $\mu = 1,41 \cdot 10^{-29}$ Кл·м, при 150°C превращается в меламин $(\text{NH}_2\text{CN})_3$, который имеет плоское циклическое строение, являясь сильным основанием.

Гуанидин $(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{NH}$ – т. пл. 50°C (с разл.), сильное основание (протон присоединяет группа NH).

Оксид-сульфид углерода (сульфоксид углерода) COS – молекула линейная, $d(\text{C}-\text{O}) = 116$ пм, $d(\text{C}-\text{S}) = 156$ пм, $\mu = 0,27 \cdot 10^{-29}$ Кл·м, т. пл. -139°C , т. кип. -50°C , воспламеняется на воздухе, раств. в H_2O и органических растворителях.

Тиоугольная кислота H_2CS_3 – желтая маслянистая жидкость, т. пл. -27°C , раств. 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°C , т. кип. 125°C (с разл.), полимеризуется при 20°C , молекула линейная, $d(\text{C}-\text{Se}) = 170$ пм.

Тиокарбамид (тиомочевина) $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ (рис. 3.31б) – т. пл. 172°C , раств. в H_2O , образует комплексы $[\text{M}:(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_4]\text{Г}_n$ ($\text{M} = \text{Pt}^{+2}$, Pd^{+2} , Zn^{+2} , Ni^{+2} и др.).

Тиоцианаты. Растворимые в H_2O : NaNCS – т. пл. 323°C ; KNCS – т. пл. 177°C ; NH_4NCS – т. пл. 150°C ; AgNCS мало раств. в воде, $\text{ПР} = 10^{-13}$, осаждение этой соли используется для количественного определения Ag^+ титрованием раствором KNCS с индикатором Fe^{3+} , дающим с избытком KNCS соединение ярко-красного цвета. В линейном ионе NCS^- $d(\text{N}-\text{C}) = 124$ пм, $d(\text{C}-\text{S}) = 158$ пм, NCS^- является лигандом во многих комплексах d-элементов, причем может присоединяться к иону металла как через атом N (комплексы Co^{+2} и др.), так и через атом S (комплексы Hg^{+2} , Pt^{+2} и др.).

Кремний

$w = 0$

Si – реш. алмаза, $d(\text{Si}-\text{Si}) = 235$ пм, $\rho = 2,33$ г/см³, $\varphi^\circ(\text{SiO}_3^{2-}/\text{Si}) = -1,73$ В.

Силаны. SiH_4 , т. пл. -185°C , т. кип. -112°C ; Si_2H_6 , т. пл. -132°C , т. кип. -14°C ; Si_3H_8 , т. пл. -117°C , т. кип. 53°C ; Si_4H_{10} , т. пл. -84°C , т. кип. 107°C .

$w = +1$

Галогениды. $(\text{Si}\Gamma)_n$ ($\Gamma = \text{Cl} - \text{I}$) – реш. BN.

$w = +2$

Дигалогенсиланы. SiH_2F_2 , т. пл. -122°C , т. кип. -78°C ; SiH_2Cl_2 , т. пл. -122°C , т. кип. 8°C .

$(\text{SiF}_2)_n$ – каучукоподобная пирофорная масса. Известны галогениды кремния, в которых степень окисления кремния дробная, например, $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{18}$ (рис. 3.33) вязкая жидкость.

$w = +3$

Полисилоксаны $(\text{H}_2\text{Si}_2\text{O})_n(\text{к})$, например (рис. 3.34).

Тригалогенсиланы. SiHF_3 , т. пл. -110°C , т. кип. -80°C ; SiHCl_3 , т. пл. -128°C , т. кип. $31,5^\circ\text{C}$, образуется при действии HCl на Si при 380°C .

$w = +4$

Галогениды. SiF_4 , т. пл. -77°C , т. кип. -95°C , $d(\text{Si}-\text{F}) = 155$ пм; SiCl_4 , т. пл. -68°C , т. кип. 57°C , $d(\text{Si}-\text{Cl}) = 201$ пм, SiBr_4 , $d(\text{Si}-\text{Br}) = 215$ пм, т. пл. 5°C , т. кип. 153°C ; SiI_4 , т. пл. 122°C , т. кип. 290°C .

SiX_4 ($\text{X} = \text{CH}_3\text{COO}$, NCS , ClO_4 и др.), раств. в органических растворителях; SiS_2 – т. пл. 1090°C , т. кип. 1130°C ; Si_3N_4 – возг. при 1900°C , полупроводник.

Германий, олово, свинец

$w = 0$

Элементные вещества. Ge – реш. алмаза, $d(\text{Ge}-\text{Ge}) = -245$ пм; $\alpha\text{-Sn}$, $d(\text{Sn}-\text{Sn}) = 281$ пм; Pb – реш. Cu , $d(\text{Pb}-\text{Pb}) = 350$ пм.

Германы. GeH_4 , т. пл. -166°C , т. кип. -88°C , разл. при 220°C ; Ge_2H_6 , т. пл. -109°C , т. кип. 31°C ; Ge_3H_8 , т. пл. -106°C , т. кип. 111°C ; Ge_4H_{10} , т. кип. 177°C ; Ge_5H_{12} , т. кип. 234°C ; в водородных соединениях германия $d(\text{Ge}-\text{Ge}) = 241$ пм, $d(\text{Ge}-\text{H}) = 153$ пм. Станнан SnH_4 – молекула тетраэдрическая, $d(\text{Sn}-\text{Sn}) = 170$ пм, т. пл. -146°C , т. кип. -52°C , разл. при 20°C .

$w = +2$

Оксиды и гидроксиды. $\text{SnO}(\text{к})$ – темно-синий, реш. $\alpha\text{-PbO}$, т. пл. 1040°C , т. кип. 1425°C ; $\alpha\text{-PbO}$ – красный, реш. состоит из слоев тетрагональных пирамид (рис. 3.35), $d(\text{Pb}-\text{O}) = 230$ пм, техническое название глет; $\beta\text{-PbO}$ – желтый, уст. выше 489°C , техническое название – мас-сикот, т. пл. 886°C , т. кип. 1580°C ; $\text{Ge}(\text{OH})_2$ – белый осадок; $\text{PbO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ – белый осадок, $\text{PP} = 10^{-20}$, $K_{a1} = 10^{-12}$, $K_{b1} = 10^{-3}$, $K_{b2} = 10^{-8}$.

Сульфиды. $\text{GeS}(\text{к})$ – серый с металлическим блеском, т. пл.

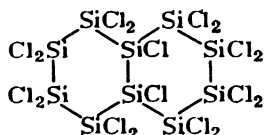


Рис. 3.33. Строение молекулы $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{18}$

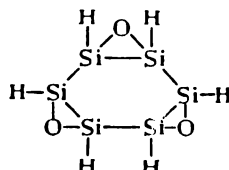
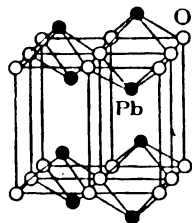


Рис. 3.34. Строение молекулы трисилоксана

Рис. 3.35. Кристаллическая решетка PbO



615 °С, возг. при 800 °С, не раств. в H₂O; 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. GeF₂ – т. пл. 111 °С; GeCl₂ – белый порошок, при 75 °С разл. на Ge и GeCl₄; GeI₂ – желтый, т. пл. 460 °С.

SnF₂ – т. пл. 215 °С; SnCl₂ – т. пл. 247 °С, т. кип. 652 °С; SnCl₂·2H₂O; SnBr₂ – т. пл. 232 °С, т. кип. 638 °С; SnI₂ – т. пл. 320 °С, т. кип. 720 °С. В молекулах SnF₂, существующих в газовой фазе, d(Sn – F) (нм): 206 (I'), 243 (Cl), 255 (Br), 278 (I).

PbF₂ – т. пл. 855 °С, т. кип. 1292 °С, ПР = 10⁻⁸; PbCl₂ – т. пл. 501 °С, т. кип. 954 °С, ПР = 10⁻⁵; PbBr₂ – т. пл. 373 °С, т. кип. 916 °С, ПР = 10⁻⁶; PbI₂ – т. пл. 412 °С, т. кип. 954 °С, ПР = 10⁻⁹. В молекулах PbF₂, существующих в газовой фазе, d(Pb – F) (нм): 213 (F), 246 (Cl), 260 (Br), 281 (I).

Нерастворимые соли свинца. PbSO₄ – т. пл. 1170 °С, ПР = 10⁻⁸; PbCrO₄ – оранжевый; Pb₃(PO₄)₂ – т. пл. 1014 °С, PbHAsO₄; Pb(CN)₂ – раств. 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-GeO₂ – реш. α-кварца, т. пл. 1116 °С, т. кип. 1200 °С, раств. в H₂O (0,4% при 20 °С); β-GeO₂ – реш. рутила, т. пл. 1086 °С, при охлаждении расплава образуется стекловидная фаза; GeO₂·xH₂O – белый осадок, амфотерен, K_{a1} = 10⁻⁹, K_b = 10⁻¹³; SnO₂ – реш. рутила, т. пл. 1630 °С, возг. при 1800 °С; PbO₂ – разл. при 300 °С.

Галогениды. GeF₄, т. пл. -15 °С, т. кип. -37 °С; GeCl₄, т. пл. -50 °С, т. кип. 86 °С; GeBr₄, т. пл. 26 °С, т. кип. 187 °С; GeI₄, т. пл. 146 °С, т. кип. 377 °С. В молекулах GeF₄, находящихся в газовой фазе, d(Ge – F) (нм): 167 (F), 211 (Cl), 229 (Br), 250 (I).

SnF₄ – возг. при 705 °С; SnCl₄, т. пл. -30 °С, т. кип. 114 °С; SnCl₄·5H₂O, т. пл. 56 °С; SnBr₄, т. пл. 31 °С, т. кип. 205 °С; SnBr₄·4H₂O; SnI₄ – желтый, т. кип. 344 °С, возг. при 145 °С. В молекулах SnI₄, находящихся в газовой фазе d(Sn – I) (нм): 231 (Cl), 244 (Br), 264 (I).

PbF₄(к) – очень гигроскопичен, т. пл. 600 °С; PbCl₄ – желтая, дымящая на воздухе жидкость, т. пл. -15 °С, взрывает при 105 °С.

7.5. ПОДГРУППА VA (АЗОТ, ФОСФОР, МЫШЬЯК, СУРЬМА, ВИСМУТ)

7.5.1. Азот

1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения. Для азота характерны следующие степени окисления: -3 (аммиак NH₃ и соли аммония, амид натрия NaNH₂); -2 (гидразин N₂H₄, гидрат гидразина N₂H₄·H₂O); -1 (гидроксиламин NH₂OH); +1 [оксид азота(I) N₂O]; +2 [оксид азота(II) NO]; +3 (соли азотистой кислоты HNO₂, в частности NaNO₂); +4 [оксид азота(IV) NO₂ диоксид]; +5 (азотная кислота HNO₃ и ее соли, в частности NaNO₃, KNO₃, NH₄NO₃).

2. Природные ресурсы. Основная масса азота сосредоточена в атмосфере: воздух содержит 78,09% (об.) N₂, 20,95% O₂, 0,932% Ar, кроме того, в нем

есть CO_2 , благородные газы, водяной пар. Содержание азота в земной коре составляет 0,04%. 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.

Только два естественных процесса вызывают пополнение запасов связанного азота — образование NO в плазме грозных 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 азота превышает его приход, поэтому существует проблема промышленного синтеза связанного азота, имеющая огромное хозяйственное значение. В настоящее время ее решают путем производства синтетического аммиака, из которого получают все другие соединения азота. В будущем, возможно, появятся иные промышленные способы связывания азота, в частности, возродится в ином аппаратном оформлении плазменный синтез NO , который в начале нашего века некоторое время использовали в промышленности. Кроме того, разрабатываются методы получения соединений азота, основанные на каталитическом связывании N_2 в комплексы некоторых d -элементов.

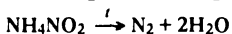
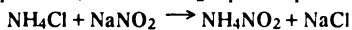
3. Получение. В промышленности азот получают ректификацией жидкого воздуха. Т. кип. жидких O_2 и N_2 соответственно равны -193 и -196°C . В результате ректификации получают газообразный азот, в нижней части ректификационной колонны (кубе) остается жидкий кислород (содержащий $\approx 3\%$ Ar , т. кип. которого близка к т. кип. O_2).

Воздух нельзя перевести в жидкое состояние при атмосферном давлении, так как критические температуры N_2 и O_2 соответственно равны -147 и -119°C , поэтому для сжижения требуется сильное охлаждение.

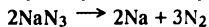
Промышленный метод сжижения воздуха основан на процессе расширения сжатого воздуха с совершением внешней работы в адиабатических условиях (т. е. без теплообмена с окружающей средой).

Для этого воздух сжимают в компрессоре и после предварительного охлаждения разделяют на две части. Одну часть подают в машину для охлаждения — детандер, где газ, расширяясь, производит внешнюю работу и охлаждается. Этим воздухом охлаждают (через теплообменник) оставшуюся часть сжатого воздуха, который при последующем дросселировании сжимается.

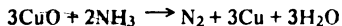
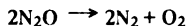
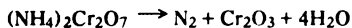
В лаборатории азот поставляется с производства в стальных баллонах, или в сосудах Дьюара (жидкий азот). Небольшие количества N_2 удобно получать смешением растворов NH_4Cl и NaNO_2 при нагревании:



Особо чистый азот выделяется при термическом разложении азиды натрия:



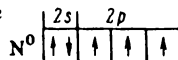
Азот образуется также в реакциях, протекающих при нагревании:



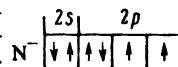
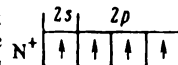
Известно много других реакций, в которых происходит выделение азота.

4. Свойства. Азот — бесцветный газ, не имеющий вкуса и запаха, т. пл. -210°C , т. кип. -196°C . При комнатной температуре он реагирует только с литием и образует комплексы с некоторыми d -элементами (см. дополнение). При высоких температурах N_2 интенсивно взаимодействует со 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.).

Рис. 3.36. Распределение электронов по орбиталям в атоме азота и образованных из него ионах



Конфигурация внешних электронных оболочек нейтрального атома азота $2s^2 2p^3$. Атом имеет три неспаренных электрона (рис. 3.36) и может образовать три ковалентные связи. В результате донорно-акцепторного взаимодействия атом азота может приобретать положительный или отрицательный заряд. В возбужденном ионе N^+ имеется четыре неспаренных электрона, в этом состоянии азот образует четыре ковалентные связи. 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.



Во внешнем электронном слое атом азота не имеет d -орбиталей, поэтому атом азота не может образовать более четырех ковалентных связей.

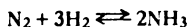
При образовании максимального числа σ -связей (и отсутствии π -связей) для всех указанных состояний азота осуществляется sp^3 -гибридизация атомных орбиталей, причем каждая неподеленная пара электронов занимает одну гибридную орбиталь. Формирование наряду с σ -связями π -связей обусловлено другими типами гибридизации — sp^2 (одна π -связь) или sp (две π -связи).

Электронное строение молекулы N_2 рассмотрено в разд. 2.5. π -Связи между атомами азота (в отличие от связей атомов углерода) прочнее σ -связей. На рис. 3.37 линия зависимости энергии связи 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 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 ядра азота и ядра сильно притягиваются к зонам повышенной электронной плотности — образуется более прочная тройная связь $\text{N}\equiv\text{N}$, чем $\text{C}\equiv\text{C}$. Цепи $\cdots\text{—N—N—}\cdots$ неустойчивы, стремятся превратиться в N_2 .

Именно прочностью тройной связи в молекуле N_2 (энергия связи равна 941 кДж/моль) объясняется широкая распространенность азота в атмосфере и разнообразие природных процессов перевода азота из связанного состояния в различных соединениях в молекулярный азот.

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 соединениях с остальными элементами азот имеет отрицательный эффективный заряд.

5. Соединения. Азот может реагировать с водородом с образованием аммиака NH_3 :



В отсутствие катализатора реакция идет очень медленно. Влияние условий на равновесие этой реакции рассмотрено ранее (см. разд. 4.8). Зависимость равновесного содержания NH_3 в реакционной смеси от температуры при различных давлениях представлена на рис. 3.38.

В промышленности синтез аммиака ведут в остальных колоннах обычно при ≈ 30 МПа и $\approx 450^\circ\text{C}$. 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 сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

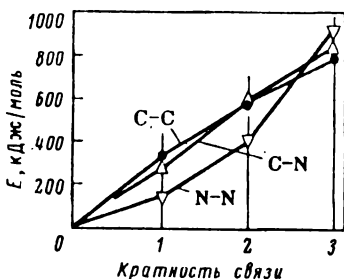


Рис. 3.37. Зависимость энергии связей C-C, N-N, C-N от их кратности

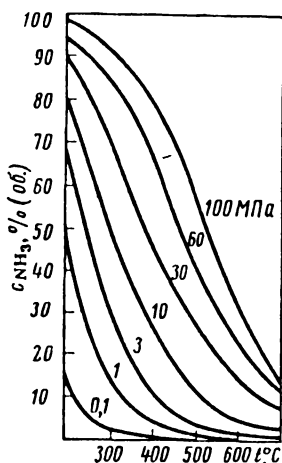
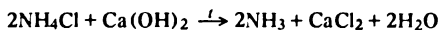


Рис. 3.38. Зависимость равновесного выхода аммиака от температуры и давления

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:



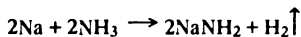
Для осушки аммиака используют оксид кальция; применять хлорид кальция нельзя, так как образуется аддукт $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$. Глубокую осушку аммиака проводят растворением в жидком NH_3 металлического калия, который активно реагирует с H_2O . Из раствора отгоняют NH_3 , не содержащий влаги.

NH_3 — газ с резким запахом, т. пл. -78°C , т. кип. -33°C . Строение молекулы NH_3 рассмотрено в разд. 2.5.

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 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_5 .

Разбавленные растворы металлов в NH_3 окрашены в синий цвет, концентрированные растворы имеют металлический блеск и похожи по окраске на бронзу. При испарении NH_3 щелочные металлы выделяются снова в чистом виде, а щелочноземельные — в виде комплексов $[\text{C}(\text{NH}_3)_6]^0$, 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:



Скорость реакции возрастает в ряду Li — Cs, реакцию 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 все частицы сольватированы молекулами NH_3 . Часть атомов остается в

неионизованном состоянии; кроме указанных, имеются и другие частицы. Процессы, происходящие в растворе натрия в жидком NH_3 , в основном, описывают уравнения:

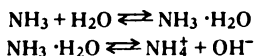


Электрон, находящийся в жидком NH_3 , являясь согласно соотношению неопределенностей нелокализуемой частицей, образует вокруг себя полость радиусом ≈ 330 пм. Этот факт установлен несколькими независимыми методами (измерение плотности растворов, ЭПР).

Металлоаммиачные растворы, в которых «плавают» несвязанные с атомами электроны, являются сильнейшими восстановителями.

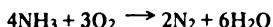
Неводными растворителями, аналогичными аммиаку, являются некоторые другие жидкие вещества – триметиламин $\text{N}(\text{CH}_3)_3$, тетрагидрофуран $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ и др. Но растворимость металлов в них очень мала, составляет доли процента. Растворение металлов в неметаллических средах не редкость при высоких температурах. Выше отмечались растворы натрия в жидком NaCl , аналогичен раствор висмута в расплавленном BiCl_3 .

Аммиак очень хорошо растворим в воде (34% при 20°C). В растворе имеют место равновесия

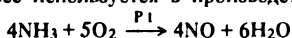


Аммиак – слабое основание, $K = 2 \cdot 10^{-5}$ (при вычислении K принято, что весь растворенный NH_3 превращается в $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

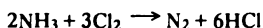
Поскольку азот в NH_3 имеет низшую степень окисления –3, аммиак является восстановителем в ряде реакций. В кислороде он горит:



С участием катализатора реакция окисления аммиака кислородом воздуха происходит иначе (этот процесс используется в производстве азотной кислоты):



Аммиак взаимодействует с хлором:

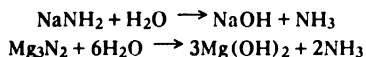


(при избытке NH_3 образуется не HCl , а NH_4Cl).

Получены соединения, которые можно рассматривать как производные NH_3 , в которых атомы водорода заменены на металл, галоген или группу OH .

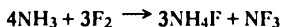
Известны амиды, ими́ды и нитриды, они содержат соответственно ионы NH_2^- , NH^{2-} и N^{3-} . Амиды щелочных металлов получают, действуя на них аммиаком. Амиды, ими́ды и нитриды ряда металлов образуются в результате некоторых реакций в среде жидкого аммиака (см. разд. 6.6). Многие нитриды получают нагреванием металлов в атмосфере азота.

Эти соединения – твердые вещества, обычно реагируют с водой с образованием NH_3 и гидроксидов металлов:

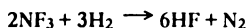


При комнатной температуре гидролизу подвергаются только те нитриды, которые образованы активными металлами (в этих соединениях имеется значительная доля ионной связи). Существуют также нитриды, в которых связь близка к ковалентной (BN , Si_3N_4 и др.). Они устойчивы к действию воды и кислот при комнатной температуре. Нитриды d - и f -элементов (TiN , ZrN и др.) сходны с карбидами. Обычно они обладают металлической проводимостью. Это очень твердые, тугоплавкие и химически инертные вещества.

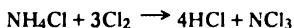
Соединения азота с галогенами NF_3 за исключением NF_3 , нестойкие, разлагаются со взрывом на N_2 и F_2 . Фторид азота NF_3 получают электролизом расплава гидрофторида аммония NH_4HF_2 или по реакции:



Это бесцветный газ, т. пл. -207°C , т. кип. -129°C . С водой не реагирует при комнатной температуре, при нагревании бурно взаимодействует с водородом:



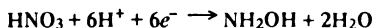
Хлорид азота NCl_3 образуется при действии хлора на раствор NH_4Cl :



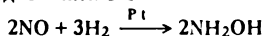
Это — желтая маслянистая, очень легко взрывающаяся жидкость, т. пл. -27°C , т. кип. 71°C .

При внесении кристаллов иода в раствор NH_3 образуется черный осадок аддукта иодида азота $\text{NI}_3 \cdot \text{NH}_3$, взрывающийся в сухом состоянии при малейшем прикосновении. Молекулы NF_3 имеют форму пирамиды с атомом азота в вершине.

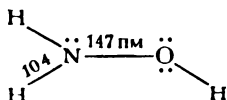
Аналог NH_3 , в котором один атом водорода заменен группой OH , — гидроксилламин NH_2OH получают электрохимическим восстановлением азотной кислоты со свинцовым катодом. На катоде происходят процессы, суммарно выражаемые уравнением:



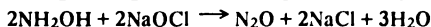
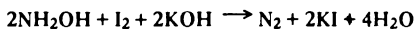
Другой способ: пропускание смеси NO и H_2 через суспензию Pt (катализатор) в разбавленной хлороводородной кислоте:



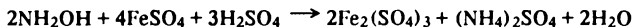
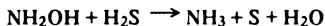
Гидроксилламин — кристаллическое вещество, т. пл. 33°C , ядовит. Геометрическая форма молекулы гидроксилламина — пирамида, в вершине которой находится атом азота, а в основании располагаются атомы кислорода и водорода. Строение молекулы NH_2OH можно представить так:



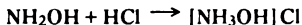
Гидроксилламин, в котором атом азота имеет степень окисления -1 , проявляет свойства восстановителя, при действии на него окислителей выделяются N_2 или N_2O , например:



В некоторых реакциях NH_2OH является окислителем, при этом он восстанавливается до NH_3 или NH_4^+ , например:



Подобно NH_3 , гидроксилламин реагирует с кислотами, образуя соли гидроксилламиния, например:



Иногда формулу хлорида гидроксилламиния записывают как $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ и называют это вещество гидрохлоридом гидроксилламина.

Большинство солей гидроксилламиния растворимо в воде. На практике обычно используют не NH_2OH , который нестабилен и взрывчат, а соли гидро-

Рис. 3.39. Взаимосвязь между энергиями кристаллической решетки U_0 галогенидов аммония и калия.

Пунктир отвечает равенству значений U_0

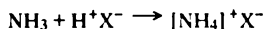
кисламина. Свободный NH_2OH может быть получен из соли гидроксиламина при действии щелочей.

Как и $[\text{NH}_4]^+$ ион $[\text{NH}_3\text{OH}]^+$ имеет тетраэдрическое строение.

Для аммиака весьма характерны донорно-акцепторные взаимодействия. Аммиак, а также органические соединения, содержащие аминный азот, например триметиламин $:\text{N}(\text{CH}_3)_3$, пиридин $:\text{NC}_5\text{H}_5$ — активные основания Льюиса.

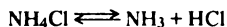
С кислотами NH_3 образует соли аммония, содержащие ион NH_4^+ . Это кристаллические вещества. Большинство их подобно солям щелочных металлов хорошо растворимо в воде. Многие из них изоморфны этим солям. Сходство данных соединений иллюстрирует рис. 3.39; оно в значительной степени обусловлено близостью радиусов ионов; 143 пм для NH_4^+ , 151 пм для K^+ . Вместе с тем обнаруживается своеобразие катиона NH_4^+ , его вытесняет из соединений любой щелочной металл (по шкале φ° нейтральный аммоний NH_4^0 расположен между марганцем и алюминием), при этом происходит разложение аммония NH_4^0 на NH_3 и H_2 (растворенный в ртути NH_4^0 некоторое время может существовать в виде амальгамы при низкой температуре). Соли аммония термически неустойчивы, в растворах подвергаются гидролизу по катиону.

Прочность солей аммония сильно различается. Реакцию NH_3 с кислотами HX (X^- — анион) можно записать так:

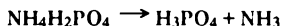


Чем сильнее анион X^- удерживает катион H^+ , тем труднее осуществим прямой процесс и легче — обратный. Поэтому, чем меньше константа диссоциации кислоты, тем менее устойчива ее аммонийная соль. Так, соль сильной кислоты HCl — хлорид аммония NH_4Cl вполне стабилен при комнатной температуре, соль слабой угольной кислоты ($K_1 = 4,2 \cdot 10^{-7}$) в этих условиях заметно разлагается, а гидрат NH_4OH , который можно рассматривать как соль H_2O ($K = 1,0 \cdot 10^{-14}$) не может быть выделен в виде индивидуального вещества.

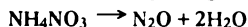
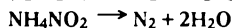
Аммонийные соли летучих кислот при нагревании разлагаются, выделяя газообразные продукты, которые при охлаждении вновь дают соль:



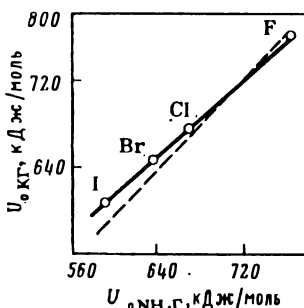
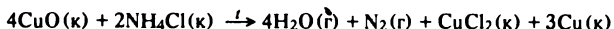
Если соль образована нелетучей кислотой, то нагреванием можно удалить NH_3 и в остатке будет кислота:



Если анион соли аммония содержит атом-окислитель, то при ее нагревании происходит реакция внутримолекулярного окисления-восстановления, например:



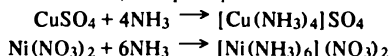
Восстановительную активность солей аммония можно показать также на примере реакции:



Повышение температуры благоприятствует этому процессу, так как его протекание сопровождается значительным увеличением объема реакционной системы и для этой реакции $\Delta S^\circ \gg 0$. Аналогичные реакции происходят с участием оксидов других металлов. Поэтому NH_4Cl применяют при пайке металлов для удаления с их поверхности пленки оксида.

Электронодонорные свойства молекулы NH_3 проявляются и в том, что она в качестве лиганда входит во многие комплексные соединения.

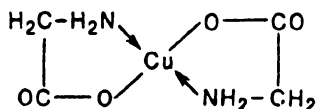
При введении в избытке NH_3 в растворы солей d -элементов, как правило, образуются их амминокомплексы, например:



Комплексообразование обычно сопровождается изменением окраски раствора, так в первой реакции голубой цвет (CuSO_4) переходит в темно-синий (окраска комплекса), во второй реакции окраска изменяется из зеленой в светло-фиолетовую. Наиболее прочные комплексы с NH_3 образуют хром и кобальт в степени окисления +3. Это объясняется тем, что в комплексах данных ионов, имеющих конфигурацию соответственно 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 $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$, но в водном растворе они превращаются в более устойчивые аквакомплексы.

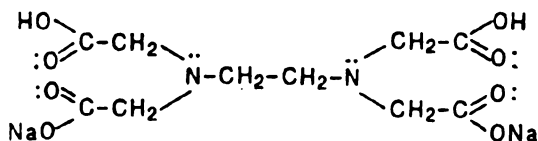
Особенно прочны так называемые *хелаты*. Это комплексы, содержащие полидентатные лиганды. Например, медная соль аминокислоты $\text{Cu}(\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COO})_2$ практически не диссоциирует в водном растворе на ионы, так как каждый анион соли в результате комплексообразования «привязан с двух 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 аминокетата 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 двухзамещенная натриевая соль этилендиаминететрауксусной кислоты (NaЭДТА)



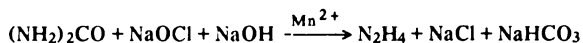
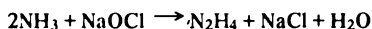
В приведенной формуле точками отмечены те электроны, которые образуют донорно-акцепторные связи с комплексообразователем. При образовании комплекса происходит замена двух ионов H^+ на ион металла M^{2+} . Дентатность ЭДТА равна 6, вокруг иона металла образуется пять пятичленных циклов.

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 NaЭДТА. 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 NaЭДТА. Этот раствор можно использовать для удаления накипи и в других аналогичных целях.

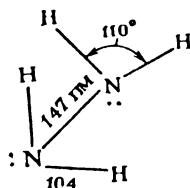
Кроме NH_3 , известны два других водородных соединения азота – гидразин N_2H_4 и азидоводород HN_3 (есть еще несколько соединений азота с водородом, но они малоустойчивы и практически не используются).

В промышленности гидразин получают окислением аммиака в водном растворе гипохлоритом натрия (метод Рашига) и окислением карбамида:



Гидразин – бесцветная жидкость, т. пл. $2^\circ C$, т. кип. $114^\circ C$ с запахом, напоминающим запах NH_3 . Ядовит, взрывается при нагревании в присутствии O_2 .

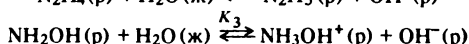
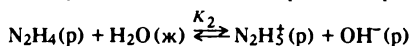
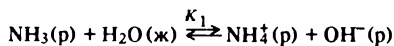
Часто используют не безводный гидразин, а гидрат гидразина $N_2H_4 \cdot H_2O$, т. пл. $-52^\circ C$, т. кип. $119^\circ C$. Молекула N_2H_4 состоит из двух групп NH_2 , повернутых друг относительно друга:



Такая структура обуславливает 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 одного или двух ионов водорода. При присоединении одного протона получают соединения гидразиния (1^+), двух протонов – гидразиния (2^+), содержащие соответственно ионы $N_2H_5^+$ и $N_2H_6^{2+}$; известны хлорид N_2H_5Cl , сульфат $N_2H_5SO_4$ и т. д. Иногда их формулы записывают $N_2H_4 \cdot HCl$, $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ и т. д. и называют гидроклорид гидразина, сульфат гидразина и т. д. Большинство таких солей растворимо в воде.

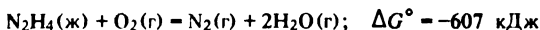
Сравним силу оснований, образуемых в водном растворе NH_3 , NH_4 и NH_2OH :



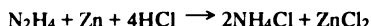
Определив ΔG° для этих реакций, в соответствии с уравнением $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ находим $K_1 = 1,8 \cdot 10^{-5}$, $K_2 = 8,5 \cdot 10^{-7}$, $K_3 = 6,6 \cdot 10^{-9}$. Таким

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 прочная. Гидразин горит на воздухе:



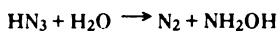
В растворах гидразин обычно также окисляется до N_2 . Восстановить гидразин до NH_3 можно только сильными восстановителями, например Sn^{2+} , Ti^{3+} , Zn :



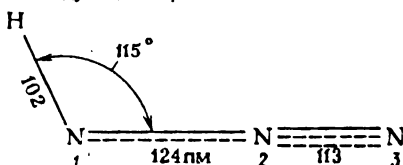
Азидоводород HN_3 получают действием фосфорной кислоты H_3PO_4 на азид натрия NaN_3 , который синтезируют из амида натрия:



Азидоводород – бесцветная жидкость, т. пл. $-80^\circ C$, т. кип. $35,7^\circ C$, с резким запахом. Ядовит и взрывоопасен. Разбавленные водные растворы не взрывчатые, в них HN_3 медленно разлагается:



Молекула HN_3 имеет следующее строение:



Одна связывающая π -МО локализована между атомами 2 и 3, другая молекулярная орбиталь является делокализованной трехцентровой и связывает все три атома N. Строение HN_3 можно также представить наложением валентных схем (резонанс структур):

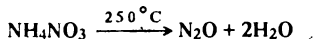


В водном растворе HN_3 – слабая кислота ($K=10^{-5}$). Водный раствор HN_3 называют азидоводородной кислотой (азотистоводородной кислотой). Соли этой кислоты – азиды – обычно сильно взрывчатые (не взрывчатые только азиды щелочных металлов, за исключением LiN_3).

Рассмотрим кислородные соединения азота.

Известно шесть 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:



N_2O – бесцветный газ со слабым приятным запахом и сладковатым вкусом, т. пл. $-91^\circ C$, т. кип. $-89^\circ C$. 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.

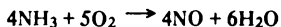
Молекула N_2O имеет линейное строение ($d(N-N) = 113$ пм, $d(N-O) = 118$ пм). Химическая связь в N_2O может быть описана наложением валентных схем



с преобладанием первой структуры.

При нагревании выше $500^\circ C$ N_2O разлагается на N_2 и O_2 . Кроме кислорода, оксид 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. В растворе сернистой кислоты H_2SO_3 N_2O восстанавливается до N_2 , в растворе Sn^{2+} — до NH_2OH , в растворе Ti^{3+} — до NH_3 .

Оксид азота(II) NO (монооксид азота) получают в больших количествах в производстве HNO_3 каталитическим окислением аммиака:



Реакция идет при пропускании смеси NH_3 и O_2 через сетку из тонкой платино-родиевой (5–10% Rh) проволоки, которая служит катализатором (чистую платину использовать в качестве катализатора нецелесообразно, так как ее механическая прочность невелика и она быстро разрушается).

Значительное количество NO содержится при высоких температурах (3000–4000 K) в равновесной смеси



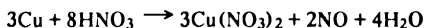
«Закалка равновесия» предотвращает распад NO при более низкой температуре, поэтому NO образуется при грозовых разрядах в атмосфере. Соединения азота, образующиеся из монооксида азота в небольшом количестве содержатся в дождевой воде и с ней попадают в почву. Немного NO образуется при высокой температуре 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 давлении 101 кПа имеет состав [% (мол.)]:

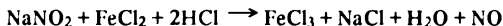
	NO	O_2	N_2	O	N
3000 K	4,2	42,3	45,7	7,7	0,1
4000 K	4,4	10,2	32,7	49,3	3,4

При повышении температуры от 3000 до 4000 K равновесное содержание NO увеличивается незначительно, потому что процесс образования NO из атомов O и N (концентрация которых при нагревании возрастает) экзотермичный (в противоположность получению NO из молекул O_2 и N_2).

В лаборатории NO получают, действуя 30%-ной кислотой HNO_3 на медь:



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 использовать также реакцию восстановления нитрита натрия хлоридом железа(II) в растворе:

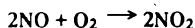


NO — бесцветный газ, т. пл. $-164^\circ C$, т. кип. $-152^\circ C$. В присутствии кислорода окисляется до NO_2 . Хотя NO — термодинамически неустойчивое соединение ($\Delta G_f^\circ = 81$ кДж/моль), однако оно практически не разлагается на N_2 и O_2 даже при нагревании до $1000^\circ C$ (вследствие большой энергии активации реакции разложения, ≈ 170 кДж/моль). Выше $700^\circ C$ реакцию разложения NO интенсивно катализируют Na_2O и BaO .

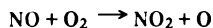
Электронное строение молекулы NO рассмотрено в разд. 2.5. Это одна из немногих молекул, содержащих нечетное число электронов. Наличие неспаренного электрона (на разрыхляющей орбитали) обуславливает некоторую склонность NO к образованию димера N_2O_2 . Это непрочное соединение, ΔH° димеризации составляет 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 обуславливает малую прочность димера N_2O_2 .

Димеризация NO сказывается на протекании практически важного процесса его окисления:

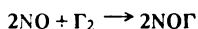


При комнатной температуре и атмосферном давлении окисление NO происходит мгновенно. В отличие от подавляющего большинства других реакций скорость данной реакции с повышением температуры не увеличивается, а уменьшается. Это объясняется тем, что взаимодействуют с кислородом не молекулы NO, а димеры N_2O_2 (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

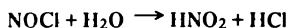


$\Delta G \gg 0$, так как энергия образования NO_2 не компенсирует разрыв связи O—O. Содержание N_2O_2 в оксиде азота при нагревании уменьшается, поэтому окисление замедляется. Скорость окисления NO кислородом мала при низком парциальном давлении NO.

Для NO характерны также реакции присоединения галогенов с образованием нитрозилгалогенидов:



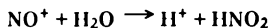
Устойчивость этих соединений быстро уменьшается в ряду $NOF - NOI$. Чаще приходится иметь дело с хлоридом нитрозила $NOCl$. Это ядовитый бурый газ, т. пл. $-60^\circ C$, т. кип. $-6^\circ C$. Он является хлорангидридом азотистой кислоты:



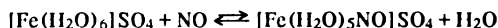
Молекула $NOCl$ легко отщепляет атом хлора, поэтому $NOCl$ можно использовать для хлорирования.

При нагревании NO окисляет многие вещества (C, P, S, SO_2 , H_2 , металлы), переходя при этом обычно в молекулярный азот. В воде NO мало растворим и с ней не реагирует — это несолеобразующий оксид.

В неводных средах можно получить соли, содержащие катион нитрозила NO^+ : $(NO)^+HSO_4^-$, $(NO)^+ClO_4^-$ и др. (см. разд. 6.6). В водном растворе они гидролизуются:



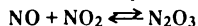
Известно много комплексов, содержащих в качестве лиганда группу NO. Так, качественной реакцией на NO является образование бурого комплекса при взаимодействии с сульфатом железа (II) в растворе:



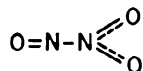
При нагревании раствора идет обратная реакция, и окраска исчезает. При

действии NO на губчатое железо при высоком давлении образуется тетранитрозил железа $[\text{Fe}(\text{NO})_4]$ (черное кристаллическое вещество). Известны нитрозилы рутения и хрома. Другие комплексные соединения, содержащие NO, рассмотрены в разделах, посвященных химии *d*-элементов.

Оксид азота(III) N_2O_3 (азотистый ангидрид) образуется по реакции:

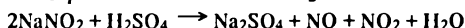


Равновесие реакции даже при 25°C сдвинуто влево. Таким образом, N_2O_3 – малоустойчивое соединение. При 25°C жидкость (зеленого цвета), полученная плавлением твердого N_2O_3 , содержит только 10% N_2O_3 (жидкий N_2O_3 имеет синюю окраску, содержащиеся в равновесной смеси NO_2 – бурый, N_2O_4 и NO – бесцветны). При -102°C N_2O_3 образует светло-синие кристаллы. Молекула N_2O_3 имеет строение



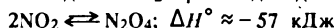
При растворении N_2O_3 в воде получается азотистая кислота HNO_2 .

Оксид азота(IV) NO_2 (диоксид азота) образуется при окислении NO. В лаборатории его получают нагреванием нитрата свинца $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (см. разд. 7.4.3) или действием серной кислоты на NaNO_2 :



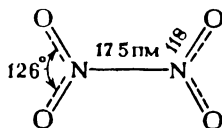
и последующим окислением кислородом содержащегося в газовой смеси NO.

При 22°C NO_2 превращается в жидкость, которая затвердевает при -11°C . В газообразном и жидком NO_2 происходит димеризация



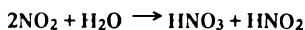
В соответствии с принципом Ле Шателье равновесие смещается вправо при понижении температуры, поэтому жидкий диоксид азота состоит в основном из N_2O_4 , а твердый является чистым N_2O_4 . Изменение молекулярного состава проявляется в окраске: газообразный диоксид азота имеет красно-бурю окраску, жидкий – желтую, кристаллический – бесцветный. При $t > 140^\circ\text{C}$ молекул N_2O_4 в газе практически нет.

Структура молекулы NO_2 рассмотрена в разд. 2.5; димер N_2O_4 имеет следующее строение:



При повышенной температуре NO_2 – один из наиболее энергичных окислителей (в нем горят C, S, P). При $t > 500^\circ\text{C}$ NO_2 разлагается на NO и O_2 .

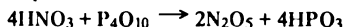
При растворении NO_2 в воде образуются две кислоты – азотная и азотистая:



Аналогично протекает взаимодействие со щелочами:



Оксид азота(V) N_2O_5 (азотный ангидрид) получают дегидратацией азотной кислоты фосфорным ангидридом:



а также по реакциям окисления нитрата серебра хлором и оксида азота(III) озоном:

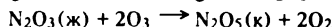
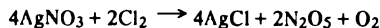
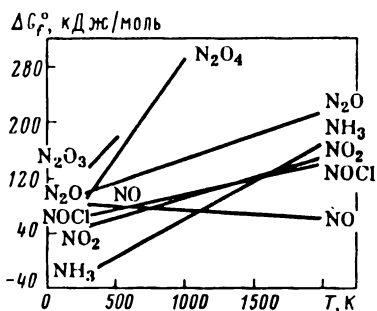
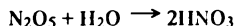


Рис. 3.40. Зависимость изменения стандартной энергии Гиббса образования некоторых соединений азота от температуры

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 рассмотрено в разд. 2.5.

N_2O_5 — сильный окислитель. При взаимодействии с водой образует азотную кислоту:



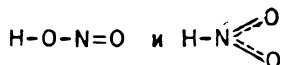
Для всех оксидов азота $\Delta G_f^0 > 0$ (рис. 3.40). Только образование NO из простых веществ сопровождается увеличением энтропии (и то незначительным, $\Delta S^\circ = 4 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$), поэтому для NO энергия образования ΔG_f^0 немного уменьшается с повышением температуры. Это единственный оксид азота, который можно получить взаимодействием простых веществ (при очень сильном нагревании). Зависимости, представленные на рис. 3.40, количественно характеризуют 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.

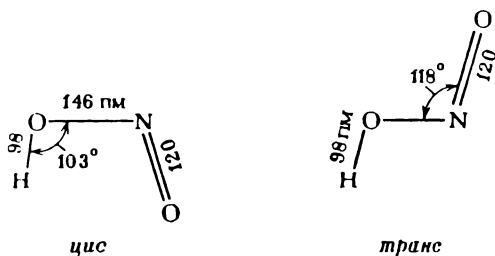
Азотистая кислота HNO_2 известна только в разбавленном водном растворе и в газовой фазе:



Молекула HNO_2 вероятно существует в двух таутомерных формах:



Для первой формы возможны две конфигурации:



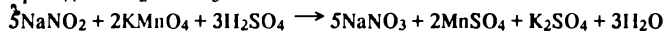
Вторая структура несколько устойчивее. Действительно, если для *цис*- $\text{HNO}_2(\text{г})$ $\Delta G_f^0 = -42,59 \text{ кДж}/\text{моль}$, то для *транс*- $\text{HNO}_2(\text{г})$ $\Delta G_f^0 = -44,65 \text{ кДж}/\text{моль}$.

Азотистую кислоту получают в растворе либо взаимодействием ее солей с кислотами, либо по реакции, указанной выше.

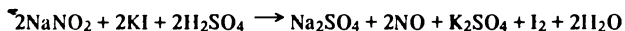
HNO_2 — кислота средней силы ($K \approx 5 \cdot 10^{-4}$). Наряду с кислотной диссоциацией в незначительной степени происходит диссоциация ее с образованием ионов NO^+ и OH^- , усиливающаяся в очень кислых растворах. Подтверждением основной функции HNO_2 служит возможность образования производных нитрозила (NO^+) X^- (см. выше).

Азотистая кислота, в которой азот имеет промежуточную степень окисле-

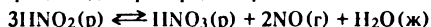
ния +3, может быть как восстановителем, так и окислителем. Сильные окислители переводят NO_2^- в NO_3^- :



Сильные восстановители обычно восстанавливают HNO_2 до NO :

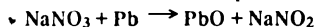


Происходит также процесс диспропорционирования



Реакции способствует нагревание и действие сильных кислот.

Соли азотистой кислоты – нитриты – можно получать действием N_2O_3 на гидроксиды металлов или восстановлением нитратов, например:

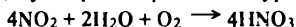


Эта реакция происходит при сплавлении нитрата и свинца. Из полученной смеси NaNO_2 извлекают растворением в воде. В промышленности для получения NaNO_2 используют реакцию нитрозных газов (смесь NO_2 и NO) с гидроксидом натрия:



Нитриты устойчивее HNO_2 (в молекуле кислоты очень малый ион H^+ , внедряясь в электронную оболочку атома кислорода, он ослабляет связь $\text{N}-\text{O}$). Нитриты щелочных металлов плавятся без разложения. Другие нитриты при нагревании разлагаются на 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.

Азотная кислота HNO_3 – важнейший продукт химической промышленности. Ее производство состоит из стадий каталитического окисления NH_3 до NO , последующего окисления NO кислородом воздуха до NO_2 и поглощения оксида NO_2 из смеси его с избытком воздуха водой (или разбавленной азотной кислотой). Происходят реакции, суммарно выражаемые уравнением



В результате получают $\approx 50\%$ -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 по реакции жидкого оксида N_2O_4 , воды и кислорода под давлением 5 МПа. Безводную (100%-ную) HNO_3 можно получить вымораживанием 98%-ной кислоты.

Азотная кислота – бесцветная, дымящая на воздухе жидкость, т. пл. -42°C , т. кип. 83°C . Высококонцентрированная HNO_3 имеет обычно бурую окраску вследствие происходящего на свету процесса разложения



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 $121,9^\circ\text{C}$ (при 101 кПа).

* 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).

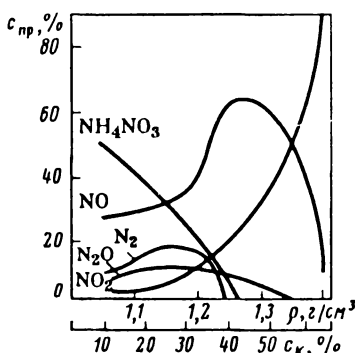


Рис. 3.41. Зависимость содержания спир различных продуктов восстановления железом HNO_3 от ее плотности ρ (концентрации c_k)

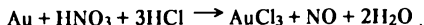
Пары азотной кислоты сильно ядовиты и подобно оксидам азота имеют «замедленное действие». Попадание конц. HNO_3 на кожу приводит к тяжелым ожогам.

Строение молекулы HNO_3 рассмотрено в разд. 2.5. В твердом состоянии HNO_3 — гидроксид нитрония (NO_2^+)(OH^-), NO_2^+ — нитроний-катион, или нитроил-ион.

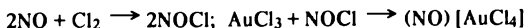
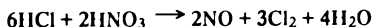
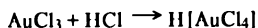
Концентрированная HNO_3 — сильный окислитель. Из металлов в ней устойчивы лишь Au, Pt, Rh, Ir, Ti, Ta; металлы Al, Fe, Co, Ni и Cr (а также нержавеющие стали)

она «пассивирует» (по-видимому, в результате образования малорастворимой оксидной пленки). При окислении веществ азотной кислотой, как правило, получается смесь продуктов ее восстановления, состав которых зависит от природы восстановителя, температуры и концентрации кислоты (рис. 3.41). Обычно среди продуктов восстановления преобладают оксиды 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 кислот HNO_3 и HCl (1:3) называется царской водкой, она растворяет золото и платиновые металлы (Pd, Pt, Os, Ru). Реакцию с золотом обычно записывают так:



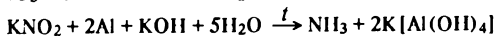
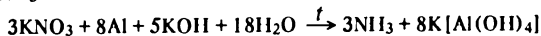
В действительности при этом протекают и такие процессы:



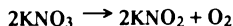
Растворение золота и платиновых металлов в царской водке становится термодинамически возможным благодаря комплексообразованию, а большая скорость реакции обеспечивается наличием в растворе хлора и нитрозилхлорида, активно взаимодействующих с этими металлами. Указанные металлы растворяются в конц. HNO_3 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.

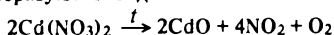
Цинк и алюминий в щелочном растворе восстанавливают нитраты, а также нитриты до NH_3 :



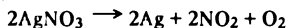
При нагревании нитраты разлагаются, нитраты щелочных металлов превращаются в нитриты:



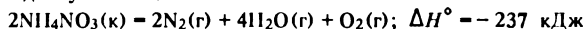
Соли других металлов образуют оксиды:



При разложении нитратов металлов, оксиды которых нестабильны, выделяется свободный металл:



Иначе происходит разложение нитрата аммония NH_4NO_3 . При сравнительно невысоких температурах эта соль разлагается на N_2O и H_2O , а при высокой температуре и при взрыве (при детонации) образуются N_2 , O_2 и H_2O (в этих условиях оксид неустойчив):



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 азотную кислоту и многие другие химические продукты, в частности, азотные удобрения (соли аммония, нитраты, мочевины, 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 вещества или смеси. В качестве детонатора обычно применяют азид свинца $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$.

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 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ — одно из важнейших веществ в технологии получения урана. Концентрированный раствор $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ 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.

Гидразин используют как антикоррозионный агент для удаления кислорода (вызывающего коррозию) из воды, питающей котлы электростанций, теплоцентралей и т. п., как восстановитель — «топливо» в топливных элементах (электрохимических генераторах).

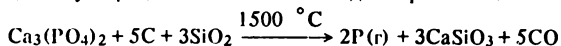
7.5.2. Фосфор

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), или фосфорный ангидрид P_2O_5 , фосфорная кислота H_3PO_4 и ее соли NaH_2PO_4 , $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, CaHPO_4 , соли полифосфорных кислот $n\text{P}_2\text{O}_5 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ — полифосфаты, пентахлорид фосфора PCl_5 , оксид-трихлорид фосфора POCl_3].

2. Природные ресурсы. Содержание фосфора в земной коре составляет $9,3 \cdot 10^{-2}\%$. Основными минералами фосфора являются фосфорит $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и апатит $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaX}_2$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{OH}$).

Фосфор – необходимый элемент для живых организмов. Кости человека состоят в основном из гидроксилapatита, эмаль зубов содержит гидроксилapatит с примесью фторapatита. 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 при нагревании в электрических печах фосфата кальция с углеродом (коксом) и оксидом кремния (песком):



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 белого фосфора состоит из молекул P_4 (все другие формы фосфора при испарении также дают P_4); выше 800°C молекулы P_4 распадаются на P_2 . При быстром охлаждении паров фосфора получается белый фосфор. Это белое со слабым желтым оттенком кристаллическое вещество, т. пл. 44°C , т. кип. 257°C . Имеет своеобразный запах. Очень мягкий (мягче, чем воск). 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), темп. воспламенения $\approx 40^\circ\text{C}$. Его легко зажечь, дотронувшись до него пробиркой с горячей водой. Горение сопровождается разбрызгиванием, брызги горящего фосфора вызывают исключительно тяжелые ожоги кожи. 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 , $d(\text{P}-\text{P}) = 221$ пм. Такая структура обуславливает низкую температуру плавления, высокую летучесть, большую растворимость белого фосфора в неполярных растворителях (особенно CS_2) и высокую химическую активность, что объясняется значительной напряженностью связей (угол $\text{P}-\text{P}-\text{P}$ 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 $280\text{--}340^\circ\text{C}$. Превращение ускоряют малые количества иода. Хотя для процесса перехода P (белый) $\rightarrow \text{P}$ (красный) $\Delta G^\circ = -12$ кДж, однако этот переход при комнатной температуре происходит очень медленно.

Красный фосфор не вполне однородный продукт, его свойства несколько зависят от условий получения. По-видимому, красный фосфор состоит главным образом из очень мелких кристаллов фиолетового фосфора, который можно получить в чистом виде кристаллизацией раствора фосфора в расплавленном свинце. При нагревании до 423°C красный фосфор возгоняется, при охлаждении его пара образуется белый фосфор.

Красный фосфор почти не ядовит и менее огнеопасен, чем белый. Температура воспламенения $\approx 240^\circ\text{C}$. Самовозгорание красного фосфора не происходит, однако зажечь его легко, и горение протекает очень бурно. С окислителями образует сильно взрывчатые смеси, поэтому работа с ним требует большой осторожности.

Наиболее устойчивой формой фосфора является черный фосфор. Он образуется из белого фосфора при $\approx 1,2$ ГПа и 200°C . Снижение давления до атмосферного не приводит к обратному переходу в белый фосфор. Черный фосфор получают также длительным нагреванием белого фосфора при 400°C в присутствии катализатора – мельчайших капель ртути. Черный фосфор по

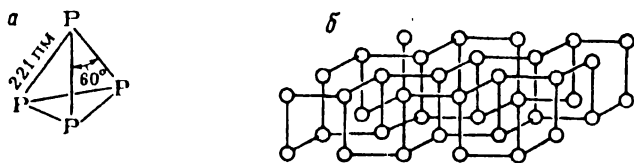
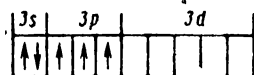


Рис. 3.42. Строение молекулы P_4 (а) и кристаллическая решетка черного фосфора (б)

внешнему виду и свойствам напоминает графит, жирный на ощупь, легко разделяется на чешуйки. Полупроводник. При комнатной температуре он ни в чем не растворяется. Химически малоактивен. Неядовит, температура его воспламенения равна 490°C . Кристаллическая решетка черного фосфора состоит из «ребристых» слоев атомов, расстояние между которыми 368 пм (рис. 3.42).

Конфигурация внешних электронных оболочек невозбужденного атома фосфора $3s^2 3p^3$, ей отвечает заполнение орбиталей:

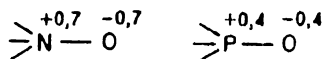


Фосфор является электронным аналогом азота, однако наличие во внешнем электронном слое атома свободных d -орбиталей обуславливает различие свойств соединений фосфора и азота. Это различие аналогично тому, которое наблюдается при переходе от углерода к кремнию, и связано с образованием донорно-акцепторных π -связей между атомами фосфора и донорами электронных пар, в частности, кислородом. Поэтому при переходе от N к P прочность связей Э-Н вследствие увеличения размера атома снижается, а связи Э-О значительно упрочняются.

Образование донорно-акцепторных связей P-O подтверждают следующие данные:

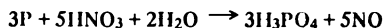
$$\begin{array}{ll}
 d(\text{N-H}) = 100,8 \text{ пм} & d(\text{N-O}) \approx 126 \text{ пм} \\
 d(\text{P-H}) = 142 \text{ пм} & d(\text{P-O}) \approx 146 \text{ пм}
 \end{array}$$

Разность между длинами связей Э-О (20 пм) меньше, чем разность между длинами связей Э-Н (41 пм) вследствие упрочнения связи P-O за счет донорно-акцепторного взаимодействия. При отсутствии такого взаимодействия связь P-O имела бы длину ≈ 176 пм. К аналогичным выводам приводят данные об эффективных зарядах:

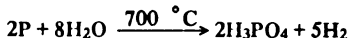


Если бы не было донорно-акцепторных π -связей, то соотношение эффективных зарядов атомов азота и фосфора было бы обратным, так как азот более электроотрицателен, чем фосфор. Образование донорно-акцепторных связей объясняет интенсивное взаимодействие фосфора с кислородом, устойчивость и многообразие кислородсодержащих соединений фосфора.

Фосфор легко реагирует с галогенами, серой, многими металлами, растворяется в конц. HNO_3 :



При сильном нагревании фосфор реагирует с водой:



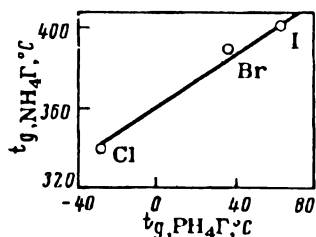
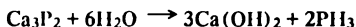


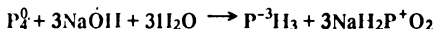
Рис. 3.43. Взаимосвязь между температурами диссоциации (при 101 кПа) галогенидов фосфония и аммония

Медленное окисление белого фосфора на воздухе (но не в чистом кислороде) сопровождается свечением — хемилюминесценцией, свечение наблюдается также при окислении некоторых соединений фосфора (PH_3 и др.).

5. Соединения. В отличие от азота фосфор не реагирует с водородом. Фосфин PH_3 получают гидролизом фосфида кальция



или нагреванием белого фосфора с концентрированным раствором щелочи, при этом происходит реакция диспропорционирования:



Фосфин — газ с неприятным запахом (гнилой рыбы), т. пл. -133°C , т. кип. -88°C . Мало растворим в воде и в отличие от NH_3 не реагирует с ней. 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 $\text{PH}_4\text{Г}$ и $\text{NH}_4\text{Г}$ иллюстрирует рис. 3.43.

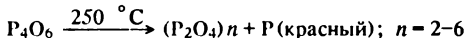
Фосфин — энергичный восстановитель. На воздухе он окисляется, конечный продукт окисления — фосфорная кислота H_3PO_4 .

Дифосфин P_2H_4 (аналог гидразина) — жидкость, т. пл. -99°C , т. кип. 63°C . На воздухе 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 оксид фосфора(III), или фосфористый ангидрид P_4O_6 , а при избытке воздуха или в кислороде — оксид фосфора(V), или фосфорный ангидрид P_4O_{10} . Окисление P_4 кислородом протекает только в определенном интервале концентрации 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. 3.44. В структуре этих оксидов сохраняется тетраэдрическое 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 реализуется также в большинстве других кислородосодержащих соединений. В этом проявляется отличие фосфора от азота и сходство фосфора с кремнием.

Оксид фосфора(III) P_4O_6 — белое кристаллическое вещество, т. пл. 24°C , т. кип. 175°C . При нагревании распадается



Оксид фосфора(V) P_4O_{10} — белый порошок, очень гигроскопичный, превосходит по интенсивности осушающего действия все известные вещества. Известно несколько форм этого оксида. α -Модификация состоит из отдельных молекул P_4O_{10} . Возгоняется при 359°C . При ее нагревании получается более

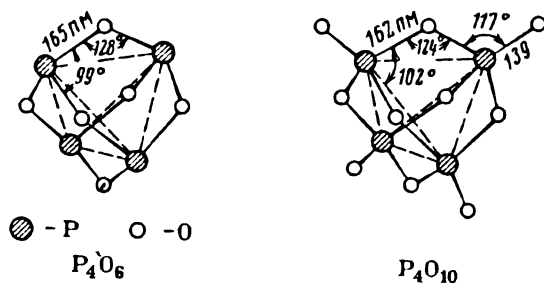
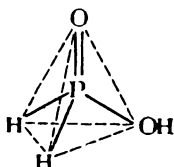


Рис. 3.44. Строение молекул P_4O_6 и P_4O_{10}

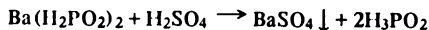
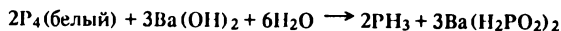
плотная полимерная β -модификация, состоящая из слоев тетраэдров (PO_4), содержащих циклы из 10 таких тетраэдров. При длительном нагревании этой модификации образуется еще более плотная γ -модификация, имеющая трехмерную структуру с циклами из 6 тетраэдров (PO_4). Формулу фосфорного ангидрида часто записывают P_2O_5 , поскольку невозможно кратко указать молекулярный состав разных форм.

Известно много кислородсодержащих кислот фосфора. Их можно разделить на две группы: кислоты, где степень окисления фосфора меньше +5 (они содержат связи P-H или P-P) и кислоты, содержащие P^{+5} (они не имеют связей P-H и P-P). Кислоты, содержащие низкие степени окисления фосфора, обычно легко окисляются кислородом.

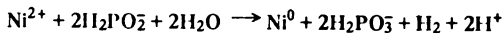
Фосфорноватистая, или гипофосфористая кислота H_3PO_2 , не имеющая ангидрида, — довольно сильная одноосновная кислота ($K = 8,5 \cdot 10^{-2}$). Строение молекулы H_3PO_2 таково:



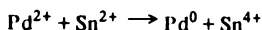
Фосфорноватистую кислоту получают по реакции:



Соли фосфорноватистой кислоты — гипофосфиты — обычно хорошо растворимы в воде. Гипофосфиты и H_3PO_2 — энергичные восстановители (особенно в кислой среде). Их практически ценной особенностью является способность восстанавливать растворенные соли некоторых металлов (Ni, Cu и др.) до свободного металла. Сама кислота H_3PO_2 при этом окисляется до фосфористой кислоты H_3PO_3

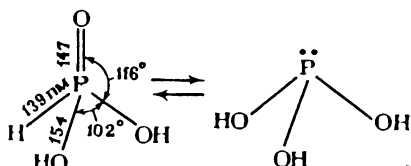


С помощью таких реакций можно получать прочные металлические покрытия. Для этого покрываемую поверхность сначала активируют, обрабатывая ее растворами $PdCl_2$ и $SnCl_2$. Микроскопические частицы металлического палладия, выделившиеся в результате реакции

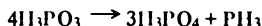


служат катализатором при восстановлении гипофосфитом. Металл осаждается на активированной поверхности в виде плотного блестящего слоя. Методом химического металлизирования можно покрывать неэлектропроводные вещества (стекло, керамику, пластмассы), для которых неприменимы электрохимические методы. При необходимости полученное покрытие можно усилить электроосаждением того же самого или другого металла. При покрытии металлической поверхности активация не требуется.

Ортофосфористая, или просто фосфористая 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°C . Является двухосновной кислотой средней силы: $K_1 = 8 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 2,6 \cdot 10^{-7}$. Для H_3PO_3 возможно таутомерное равновесие:

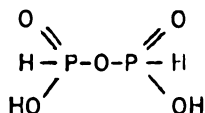


которое в водном растворе практически полностью сдвинуто влево. Для обеих форм получены органические производные. При нагревании H_3PO_3 диспропорционирует:



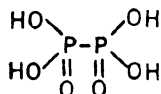
Большинство солей фосфористой кислоты – фосфитов – мало растворимо в воде. Известны одно- и двузамещенные фосфиты. Фосфористая кислота и ее соли – сильные восстановители. Однако активные металлы в кислом растворе восстанавливают H_3PO_3 до PH_3 .

Известны и другие кислородсодержащие кислоты фосфора и их соли со связью P–N. Это пиропосфористая кислота $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5$, имеющая строение



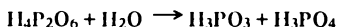
Получены также соли полиметафосфористых кислот $(\text{HPO}_2)_n$.

Фосфорноватая кислота $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ имеет строение



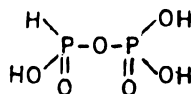
Это четырехосновная кислота средней силы ($K_1 = 6,4 \cdot 10^{-3}$). Ангидрид ее неизвестен. (Известно соединение $\text{P}_2^{+4}\text{O}_4$, но оно при взаимодействии с водой дает $\text{H}_3\text{P}^{3+}\text{O}_3$ и $\text{H}_3\text{P}^{+5}\text{O}_4$, т. е. диспропорционирует подобно $\text{N}_2^{+4}\text{O}_4$.)

Фосфорноватая кислота образуется (наряду с другими кислотами фосфора) при медленном окислении белого фосфора во влажном воздухе. Соль ее гипофосфат натрия $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6$ получают действием концентрированного раствора NaOH , содержащего H_2O_2 , на красный фосфор. Свободную кислоту выделяют в виде $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ действием H_2SO_4 на ее бариевую соль. При хранении $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ постепенно разлагается. При нагревании ее растворов она диспропорционирует:

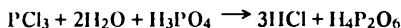


* С горячей водой образуется смесь P_4 , PH_3 и H_3PO_4 .

Восстановительные свойства $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ выражены слабо, она окисляется (до фосфорной кислоты H_3PO_4) лишь под действием очень сильных окислителей, например KMnO_4 . Фосфорноватая кислота при хранении постепенно превращается в трехосновную фосфоритрифосфорную, которая имеет такой же состав $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$, но отличается строением



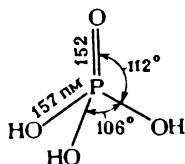
Эту изополикислоту получают по реакции



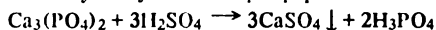
Соли данной кислоты называют фосфитофосфатами.

Далее рассмотрим кислоты фосфора, не содержащие связи $\text{P}-\text{H}$ и $\text{P}-\text{P}$, а имеющие только связи $\text{P}-\text{O}$. В этих кислотах фосфор имеет высшую степень окисления +5. Из них наибольшее практическое значение имеют ортофосфорная и полифосфорные кислоты. Общая формула этих кислот $n\text{P}_2\text{O}_5 \cdot m\text{H}_2\text{O}$. По структуре полифосфорные кислоты подразделяются на цепочечные и кольцевые.

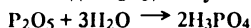
Ортофосфорная кислота H_3PO_4 (ее часто называют просто фосфорной кислотой) имеет следующее строение:



Это твердое вещество, т. пл. 42°C . Обычно применяют $\approx 80\%$ -ный раствор H_3PO_4 . Фосфорную кислоту получают из фосфорита:

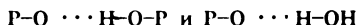


или взаимодействием с водой оксида P_2O_5 , полученного сжиганием фосфора:



(с водой реакция идет очень бурно, поэтому P_2O_5 обрабатывают нагретым до 200°C концентрированным раствором H_3PO_4).

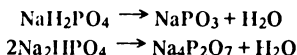
Расплавленная H_3PO_4 и ее концентрированные растворы обладают большой вязкостью, что обусловлено образованием межмолекулярных водородных связей



H_3PO_4 — трехосновная кислота средней силы. При взаимодействии с очень сильной кислотой, например HClO_4 , фосфорная кислота проявляет признаки амфотерности — образуются соли фосфорила, например $[\text{P}(\text{OH})_4](\text{ClO}_4)$.

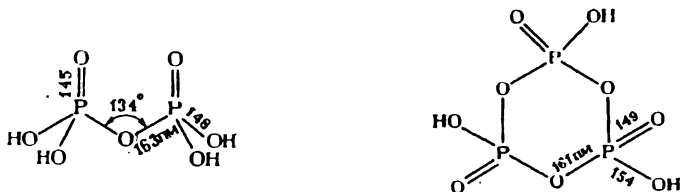
Фосфорная кислота образует одно-, двух- и трехзамещенные соли.

Дигидрофосфаты (однозамещенные фосфаты) имеют кислую реакцию, гидрофосфаты (двухзамещенные фосфаты) — слабощелочную, средние (трехзамещенные фосфаты, или просто фосфаты) — щелочную. Так, pH 1%-ных растворов NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 и Na_3PO_4 соответственно составляют 4,6; 8,9 и 12,1. Дигидрофосфаты обычно хорошо растворимы в воде, почти все гидрофосфаты и фосфаты растворимы мало. Прокаливание солей приводит к следующим превращениям:



Фосфаты при прокаливании не разлагаются, исключение составляет $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$.

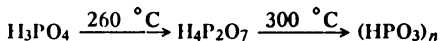
Из полифосфорных кислот чаще приходится иметь дело с дифосфорной (пирофосфорной) кислотой $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ и полиметафосфорными кислотами $(\text{HPO}_3)_n$ (где $n \geq 3$), состоящими из циклов;



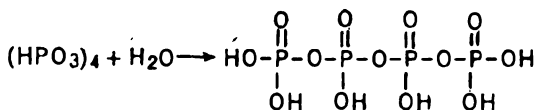
Последних известно несколько, их часто обозначают общим названием «метафосфорная кислота» и записывают формулу HPO_3 . Полифосфорные кислоты легко образуют стекловидные фазы.

Дифосфорная кислота сильнее ортофосфорной, для $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ $K_1 \approx 0,14$, $K_2 = 3 \cdot 10^{-2}$, $K_3 = 2 \cdot 10^{-6}$, $K_4 = 6 \cdot 10^{-9}$. Для этой кислоты известны кислые $\text{M}\frac{1}{2}\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и средние $\text{M}\frac{1}{4}\text{P}_2\text{O}_7$ соли. Первые хорошо растворимы в воде, вторые – мало растворимы.

Полифосфорные кислоты в водном растворе постепенно присоединяют воду и превращаются в фосфорную кислоту, однако при комнатной температуре эти реакции идут очень медленно (месяцы). Обратные процессы протекают при обезвоживании H_3PO_4 :



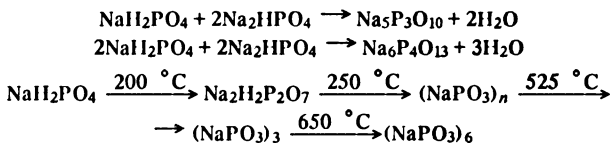
Триметафосфорная и тетраметафосфорная кислоты и т. д., образующиеся при обезвоживании $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ или при взаимодействии P_4O_{10} с малым количеством воды. Это кристаллические, хорошо растворимые в воде кислоты средней силы. При гидратации кислоты $(\text{HPO}_3)_4$ образуется тетрафосфорная кислота:



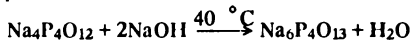
При сильном нагревании метафосфатов происходит последовательный переход с отщеплением P_4O_{10} (превращения, обратные превращения фосфорных кислот при нагревании с потерей H_2O):



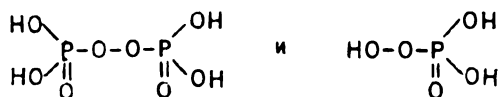
Известно много других полифосфатов, которым отвечают кислоты различной степени полимеризации (до $n = 90$ и более). Полифосфаты образуются при нагревании гидрофосфатов и их смесей, например:



Для получения полифосфатов с анионами, состоящими из цепей тетраэдров PO_4 , соединенных вершинами, используют также реакцию щелочи с полиметафосфатами, например:



Известны две пероксокислоты: пероксомонофосфорная кислота $\text{H}_3\text{P}^+\text{O}_5$ и пероксодифосфорная кислота $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8$, имеющие строение



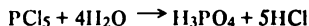
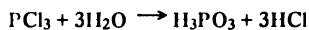
Они образуются при взаимодействии P_4O_{10} или $(\text{HPO}_3)_n$ с пероксидом водорода H_2O_2 . Получаемая анодным окислением гидрофосфата калия K_2HPO_4 соль $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_8$ довольно устойчива, она разлагается на дифосфат $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ и O_2 лишь при 340°C .

Фосфорные кислоты можно отличить друг от друга по их реакции с AgNO_3 , сопровождающейся выпадением осадков: Ag_3PO_4 — желтый осадок, $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ и AgPO_3 — белые осадки. Кроме того, H_3PO_4 и $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ не свертывают яичный белок, а $(\text{HPO}_3)_n$ свертывает его. Аналитической реакцией на ион PO_4^{3-} является образование ярко-желтого осадка молибденофосфата аммония:

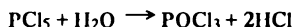


Для количественного определения PO_4^{3-} осаждают фосфат магния и аммония NH_4MgPO_4 действием «магнезиальной смеси» — раствора, содержащего MgCl_2 , NH_4OH и NH_4Cl ; NH_4Cl необходим для того, чтобы не выпадал осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Фосфор очень активно взаимодействует с галогенами. При избытке фосфора образуются тригалогениды фосфора PX_3 , при избытке галогенов — пентагалогениды фосфора PX_5 . Иодид PI_5 не образуется, сказываются пространственные затруднения. Соединения PX_3 и PX_5 являются галогенангидридами соответствующих кислот:



Вторая реакция протекает в две стадии, в первой из которых образуется оксид-хлорид фосфора:

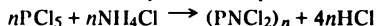


Гидролиз галогенидов фосфора и POCl_3 необратим. Оксид-хлорид фосфора POCl_3 получают также взаимодействием PCl_5 с P_4O_{10} .

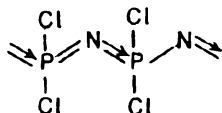
Решетка пентахлорида PCl_5 состоит из тетраэдрического иона $[\text{PCl}_4]^+$ и октаэдрического иона $[\text{PCl}_6]^-$. Галогениды PX_3 имеют пирамидальное строение, POX_3 — тетраэдрическое; $\text{PX}_5(\text{r})$ — треугольная бипирамида, ионы PX_6^- — октаэдрические.

Трихлорид фосфора PCl_3 — бесцветная жидкость, т. пл. -90°C , т. кип. 75°C , пентахлорид фосфора PCl_5 — белые кристаллы, т. пл. 159°C (возгоняются), оксид-хлорид фосфора POCl_3 — бесцветная жидкость, т. пл. 1°C , т. кип. 107°C . Эти соединения часто используют в препаративной химии, особенно в органических синтезах. Пентахлорид PCl_5 и оксид-хлорид POCl_3 легко отщепляют хлор и являются удобными хлорирующими агентами. Указанные вещества обладают удушливым запахом и ядовиты.

При нагревании PCl_5 и NH_4Cl происходит реакция



Образовавшийся полимер фосфонитрилхлорида $(\text{PNCl}_2)_n$ состоит из цепей атомов



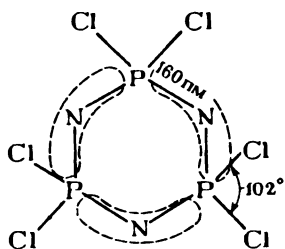


Рис. 3.45. Строение молекулы циклического фосфонитрилхлорида

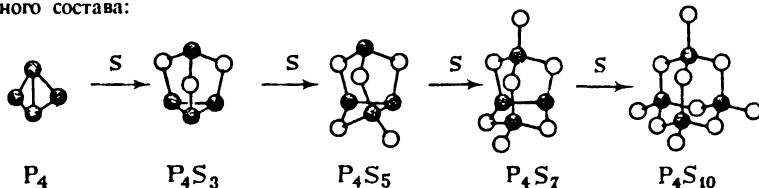
Наличие донорно-акцепторной связи (она обозначена стрелкой) подтверждается тем фактом, что данное вещество не образует аддукт с BF_3 , следовательно, атом азота не имеет неподеленной электронной пары.

$(\text{PNC1}_2)_n$ — прозрачное эластичное вещество, так называемый «неорганический каучук». Выдерживает нагревание выше 200°C . К сожалению, фосфонитрил-

хлорид сравнительно легко гидролизуются, это затрудняет его практическое использование. Заменой атомов Cl на органические радикалы можно получить водостойчивые полимеры.

При нагревании данного полимера выше 300°C образуется жидкий циклический трифосфонитрилхлорид $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$ (рис. 3.45). Пунктиром схематично показаны электронные облака трехцентровых π -МО, образующихся из d -орбиталей атомов фосфора и p -орбиталей атомов азота. Против полной дelokализации 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 $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$, 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 сульфиды фосфора различного состава:



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.

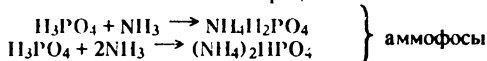
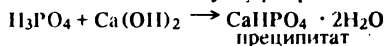
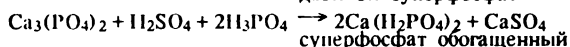
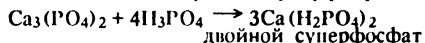
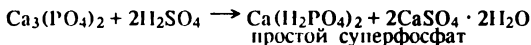
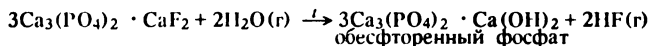
При сильном нагревании фосфор взаимодействует с металлами, в результате получают фосфиды. Наиболее активные металлы образуют солеподобные фосфиды, которые реагируют с водой с образованием фосфина и гидроксида металла. Многие фосфиды d -элементов имеют нестехиометрический состав, они обычно не разлагаются водой, являются полупроводниками.

6. Применение. Элементный фосфор используется для получения P_4O_{10} , 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.).

Фосфорный ангидрид P_4O_{10} — наиболее эффективный химический осушитель, он позволяет понизить парциальное давление H_2O в газовых смесях до $\approx 10^{-3}$ Па.

Наибольшее количество соединений фосфора идет на производство удобрений. В качестве удобрения используют измельченный фосфорит $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

(фосфоритная мука) и другие фосфаты и содержащие их смеси, получаемые по реакциям:



Применяют также нитрофоску, получаемую сплавлением $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, NH_4NO_3 и KCl или K_2SO_4 , фосфатный шлак и некоторые другие фосфорные удобрения. Необходимость химической переработки природного соединения фосфорита $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ обусловлена его малой растворимостью в воде. Фосфоритная мука имеет лишь ограниченное применение (используется для удобрения кислых почв). Наиболее дешевое удобрение – суперфосфат. Однако он содержит балласт $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. По другой технологии получают H_3PO_4 , двойной суперфосфат и отход $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$.

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.

Дифосфаты 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).

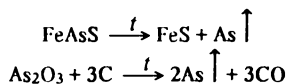
Хлориды фосфора, POCl_3 и фосфин PH_3 применяют для синтеза различных фосфорорганических соединений, которые обладают биологической активностью и поэтому используются как лекарственные препараты и как средства для борьбы с вредителями сельскохозяйственных культур.

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 HAsO_2 , в частности, NaAsO_2 , сульфид As_2S_3) и $+5$ (соли мышьяковой кислоты H_3AsO_4 , в частности, $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Для сурьмы наиболее характерны степени окисления $+3$ (SbCl_3 , Sb_2S_3) и $+5$ (Sb_2O_5 , SbCl_5 , $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$), а для висмута $+3$ [соли Bi^{3+} , в частности $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$].

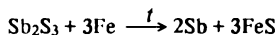
2. Природные ресурсы. Содержание в земной коре составляет $\text{As } 5 \cdot 10^{-4}\%$, $\text{Sb } 5 \cdot 10^{-5}\%$, $\text{Bi } 2 \cdot 10^{-5}\%$. Сурьма и висмут встречаются в свободном состоянии (хотя и очень редко). Основным минералом мышьяка – арсениопирит FeAsS , кроме того, мышьяк образует минералы реальгар As_4S_4 и аурипигмент As_2S_3 . Сурьма и висмут обычно также встречаются в виде сульфидов: антимонита (сурьмяный блеск) Sb_2S_3 и бисмутинита (висмутовый блеск) Bi_2S_3 . Характерным минералом висмута является также бисмит (висмутовая охра) Bi_2O_3 .

3. Получение. Мышьяк получают термическим разложением арсенопирита или восстановлением его оксида, образующегося в результате обжига сернистой руды:

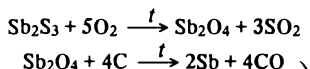


Для проведения второй реакции обычно используют оксид As_2O_3 , образующийся при окислительном обжиге полиметаллических руд, которые всегда содержат мышьяк.

Сурьму (и висмут) получают сплавлением сульфида с железом:

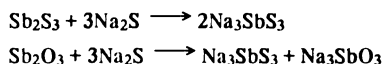


или последовательным проведением процессов:



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 и 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. Руду или концентрат перерабатывают либо пирометаллургическим способом, заключающимся во взаимодействии при высокой температуре расплава концентрата с чугуном или стальной стружкой, или гидromеталлургическим способом, т. е. обработкой руды или концентрата водным раствором Na_2S (120 г/л) и NaOH (30%-ный раствор):



Из полученного раствора металл выделяют электролизом. Черновую сурьму подвергают рафинированию, для этого ее снова плавят, серу связывают железом, а 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 измельчаемые в ступке в порошок. Висмут — металл серебристо-белого цвета с едва заметным розовым оттенком. Он менее хрупок, чем сурьма, но и он легко разбивается при ударе молотка. Висмут — одно из немногих веществ, плотность которых в жидком состоянии больше, чем в твердом. Некоторые свойства элементарных As, Sb и Bi указаны в табл. 3.5.

Таблица 3.5. Некоторые свойства мышьяка, сурьмы и висмута

Элемент	Т.пл., °C	Т.кип., °C	ρ , г/см ³	Стандартный электродный потенциал φ° , В
As	817 (при 3,6 МПа)	615	5,72	0,30 (As^{3+}/As)
Sb	630,5	1635	6,69	0,20 (Sb^{3+}/Sb)
Bi	271,3	1564	9,80	0,215 (Bi^{3+}/Bi)

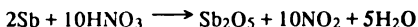
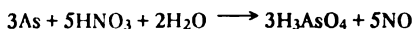
В парах мышьяка и сурьмы содержатся молекулы соответственно As_4 и Sb_4 , для парообразного висмута характерны молекулы Bi_2 .

Конфигурации внешних электронных оболочек атомов в основном состоянии: As $3d^{10}4s^24p^3$; Sb $4d^{10}5s^25p^3$; Bi $4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$.

Как и в других главных подгруппах периодической системы при переходе от элементов сверху вниз стабилизируется 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 в одинаковой степени характерны степени окисления +5 и +3; сурьма в большинстве соединений проявляет степень окисления +3, но есть ряд соединений, содержащих Sb^{+5} (SbCl_5 , Sb_2O_5 и др.); для висмута известно много соединений Bi^{+3} и наоборот, вещества, содержащие Bi^{+5} малочисленны и, будучи очень сильными окислителями, легко превращаются в соединения Bi^{+3} .

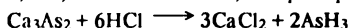
Данная закономерность проявляется и во взаимодействии простых веществ с конц. HNO_3 :



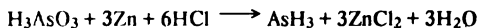
При переходе от мышьяка к висмуту химическая связь в их соединениях становится более ионной, причем это сильнее проявляется для элементов в степени окисления +3. Например, AsCl_3 — жидкость, SbCl_3 — легкоплавкое и летучее твердое вещество, BiCl_3 — типичная соль. В той же последовательности увеличиваются 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. Непосредственно с водородом As, Sb, Bi не реагируют. Их водородные соединения — арсин, стибин, висмутин ЭH_3 получают действием кислот на соединения As, Sb, Bi с металлами, например:

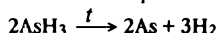


Арсин и стибин образуются также при восстановлении соединений мышьяка и сурьмы в растворах активными металлами (обычно цинком в кислой среде):



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 воронки приливают хлороводородную кислоту. Газовую смесь (арсин и водород) направляют в трубку с капиллярным сужением, которое нагревают. При этом арсин разлагается с образованием блестящего черного налета мышьяка — «мышьякового зеркала»:



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): мышьяк растворяется с образованием H_3AsO_4 , а сурьма переходит в белый осадок $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

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.

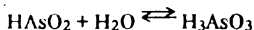
BiH_3 (газ) еще менее стоек, чем SbH_3 . Это соединение получается с очень малым выходом при взаимодействии Mg_3Bi_2 с HCl. Образование BiH_3

можно обнаружить по появлению «висмутowego зеркала» в нагреваемом капилляре (аналогично реакции Марша).

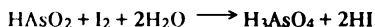
При взаимодействии As, Sb и Bi с кислородом при нагревании образуются оксиды As_2O_3 . Это кристаллические вещества. Пары As_2O_3 и Sb_2O_3 состоят из молекул As_4O_6 и Sb_4O_6 . При действии избытка кислорода на Sb или Sb_2O_3 при 400°C образуется оксид Sb_2O_4 , имеющий строение $(\text{Sb}^{+3}\text{O})(\text{Sb}^{+5}\text{O}_3)$; при 1060°C этот оксид разлагается на Sb_2O_3 и O_2 .

Оксид As_2O_3 (мышьяковистый ангидрид) растворим в воде, при растворении образуется метамышьяковистая кислота HAsO_2 , которая существует только в растворе, при испарении воды снова выделяется As_2O_3 . Кристаллизация As_2O_3 из раствора сопровождается люминесценцией.

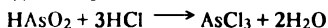
HAsO_2 — слабая кислота ($K = 6 \cdot 10^{-10}$). В ее растворе имеет место равновесие, сдвинутое влево.



Ортомышьяковистая кислота H_3AsO_3 в отличие от фосфористой H_3PO_3 не содержит связи As—H и имеет строение $\text{As}(\text{OH})_3$. Мышьяковистые кислоты и их соли — арсениты — являются сильными восстановителями:



Метамышьяковистая кислота проявляет очень слабые признаки амфотерности. Так, кипячением ее с избытком конц. HCl можно полностью отогнать из раствора мышьяк в виде AsCl_3 :

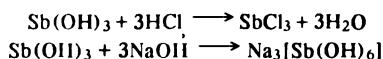


Эту реакцию используют в химическом анализе для определения As^{+3} .

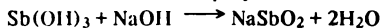
Из водных растворов обычно кристаллизуются метаарсениты, содержащие анионы AsO_2^- . Однако могут получаться и ортоарсениты, например, качественной реакцией на мышьяковистую кислоту и ее соли является осаждение желтого Ag_3AsO_3 .

Оксиды Sb_2O_3 и Bi_2O_3 в воде нерастворимы. Осадки гидроксидов $\text{Sb}(\text{OH})_3$ и $\text{Bi}(\text{OH})_3$ получают, действуя щелочью на растворы солей.

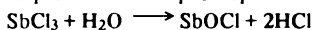
Гидроксид сурьмы(III) имеет неопределенный состав, его формулу можно записать $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [часто условно пишут $\text{Sb}(\text{OH})_3$]. В водной среде этот гидроксид постепенно превращается в Sb_2O_3 . Гидроксид $\text{Sb}(\text{OH})_3$ — амфотерное соединение:



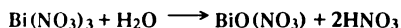
При сплавлении $\text{Sb}(\text{OH})_3$ со щелочами образуются метаантимониты*:



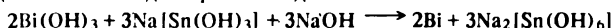
Поскольку $\text{Sb}(\text{OH})_3$ — очень слабое основание, соли Sb^{3+} подвержены гидролизу. Гидролиз протекает с образованием нерастворимых оксосолей:



Для $\text{Bi}(\text{OH})_3$ характерны основные свойства. Это более сильное основание, чем $\text{Sb}(\text{OH})_3$, он практически неамфотерен и лишь незначительно растворяется в очень концентрированных растворах щелочей. Соли Bi^{3+} менее гидролизаны в растворах, чем соли Sb^{3+} . При гидролизе также образуются оксосоли:



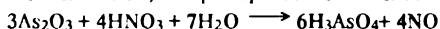
В щелочной среде соединения олова Sn^{+2} восстанавливают $\text{Bi}(\text{OH})_3$ до металла, выделяемого в виде черного осадка:



* При образовании названий соединений сурьмы часто вместо «стибиум» используют «антимониум» — другое латинское название сурьмы.

Устойчивость оксидов As_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 As_2O_5 при окислении избытком кислорода.

Оксид As_2O_5 (мышьяковый ангидрид) может быть получен обезвоживанием при 120°C мышьяковой кислоты H_3AsO_4 , которая образуется при действии на As_2O_3 и As сильных окислителей, например азотной кислоты:

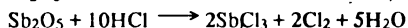


As_2O_5 — стекловидное вещество, при нагревании до 500°C разлагается на As_2O_3 и O_2 . Сильно гигроскопичен: при взаимодействии с водой образуется мышьяковая кислота H_3AsO_4 . В отличие от мышьяковистой кислоты эта кислота существует не только в растворе, но может быть выделена в чистом виде. Из растворов кристаллизуется $\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Это трехосновная кислота средней силы ($K_1 = 6 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 2 \cdot 10^{-7}$, $K_3 = 3 \cdot 10^{-12}$).

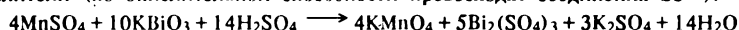
Соли H_3AsO_4 — арсенаты — похожи на фосфаты. Для приготовления растворов, содержащих AsO_4^{3-} , обычно используют соль $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Аналитическими реакциями на AsO_4^{3-} , как и на PO_4^{3-} , являются образование малорастворимых солей $(\text{NH}_4)\text{MgAsO}_4$ и $(\text{NH}_4)_3\text{AsMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Кроме того, характерна практически нерастворимая соль Ag_3AsO_4 ($\text{ПР} = 10^{-20}$), имеющая окраску «кофе с молоком».

Выпадающий при действии конц. HNO_3 на сурьму белый осадок гидратированного оксида $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ нерастворим в воде и является слабой кислотой. Нагреванием этого вещества с раствором KOH можно получить гексагидроксоантимонат калия $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$. Соответствующая натриевая соль мало растворима в воде, ее образование является аналитической реакцией на Na^+ .

В кислой среде Sb_2O_5 является сильным окислителем, например:



Для получения производных Bi^{+5} приходится прибегать к действию энергичных окислителей. Так, при действии хлора на $\text{Bi}(\text{OH})_3$ в щелочной среде образуются висмутаты, например желтый NaBiO_3 . Соединения Bi^{+5} — сильные окислители (по окислительной способности превосходят соединения Sb^{+5}):

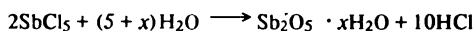
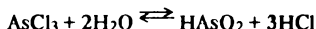


Оксид Bi_2O_5 (красно-коричневого цвета) можно получить взаимодействием Bi_2O_3 с O_3 . Это очень нестойкое соединение, легко разлагается на Bi_2O_3 и O_2 при 100°C .

Рассматриваемые элементные вещества 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 галогениды ЭГ_3 и ЭГ_5 . Не все ЭГ_5 удается получить, изучены только AsF_5 , SbF_5 , SbCl_5 и BiF_5 .

Трихлорид мышьяка AsCl_3 — бесцветная жидкость. Пентахлорид сурьмы SbCl_5 — желтая жидкость, сильно дымящая на воздухе вследствие присоединения воды и гидролиза. При $t > 140^\circ\text{C}$ разлагается на SbCl_3 и Cl_2 . Пентахлорид сурьмы — одна из наиболее активных кислот Льюиса.

AsCl_3 и SbCl_5 почти нацело гидролизуются:

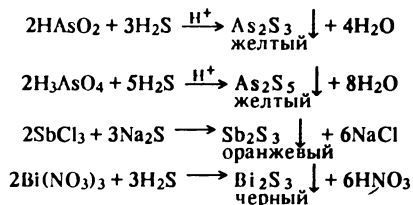


Однако в отличие от PCl_3 трихлорид мышьяка гидролизуеться обратимо, хотя равновесие сильно смещено вправо.

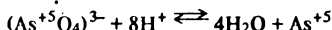
Галогениды висмута BiF_3 — типичные соли. Темно-коричневый BiI_3 мало растворим в воде. С избытком KI образуют ярко-желтый растворимый комплекс $\text{K}[\text{BiI}_4]$. Это соединение используют для аналитического определения Bi^{+3} (его окраска настолько интенсивна, что позволяет измерять концентрации Bi^{+3} порядка 10^{-6} г/мл).

Кроме галогенидов, известно много других солей Bi^{+3} . В лабораторной практике обычно используют хорошо растворимый нитрат $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, образующий крупные кристаллы.

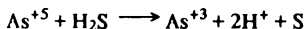
При взаимодействии элементарных веществ As, Sb, Bi с серой образуются сульфиды As_4S_3 , As_4S_4 , As_2S_3 , As_2S_5 , Sb_2S_3 , Sb_2S_5 , Bi_2S_3 . В химическом анализе для отделения As^{+3} , As^{+5} , Sb^{+3} , Bi^{+3} от других катионов используют реакции, в результате которых осаждаются сульфиды:



Осаждение As_2S_3 сероводородом следует вести при $\text{pH} < 7$, подкисление вызывает смещение равновесия диссоциации $\text{As}(\text{OH})_3$, получающегося из HAsO_2 , в направлении образования As^{+3} ; еще большее подкисление необходимо для осаждения As_2S_5 по аналогичной реакции с $(\text{As}^{+5}\text{O}_4)^{-2}$, так как лишь значительный избыток кислоты смещает вправо равновесие:

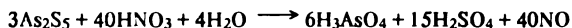


Наряду с осаждением As_2S_5 идет реакция, в результате которой осаждаются As_2S_3 и сера:

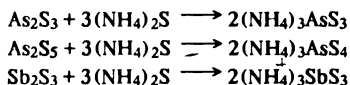


При нагревании аморфная оранжевая форма Sb_2S_3 превращается в кристаллическую черную форму, которая образуется также при взаимодействии элементарных веществ Sb и S.

Все сульфиды As, Sb, Bi нерастворимы в воде и кислотах, не являющихся окислителями, но растворяются в концентрированных кислотах-окислителях:

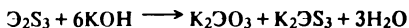


Сульфиды As_2S_3 , As_2S_5 , Sb_2S_3 (а также SnS_2), в отличие от прочих сульфидов, растворяются в растворе $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ с образованием солей тиокислот:



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:



As, Sb, Bi образуют соединения со многими металлами. Только с наиболее активными из них получают 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 соединений представляют собой металлические фазы.

6. Применение. Мышьяк используют как добавку к некоторым сплавам. Соединения мышьяка применяют для борьбы с вредителями сельскохозяйственных растений. Стекловидный сплав мышьяка с серой состава $\text{AsSi}_{1,7}-\text{AsS}_{5,4}$ 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 $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ (верхние индексы показывают номера групп периодической системы элементов). 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 ($\text{Pb} + \approx 15\% \text{ Sb} + \approx 5\% \text{ Sn}$), при отверждении этот сплав немного расширяется, хорошо заполняя форму, в подшипниковых сплавах — бабитах, в сплаве для изготовления решеток пластин свинцовых аккумуляторов (свинец с добавками сурьмы и мышьяка).

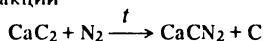
Висмут также входит в состав ряда сплавов, в том числе легкоплавких. Например, сплав Вуда (эвтектика в системе $\text{Sn}-\text{Bi}-\text{Pb}-\text{Cd}$) имеет т. пл. 75°C . Такие сплавы используют для изготовления матриц, моделей и форм для литья пластмасс, для легкоплавких пробок в системах противопожарной сигнализации.

Дополнение

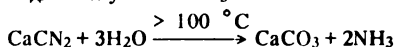
Азот

$$w = -3$$

Амиды. NaNH_2 — т. пл. 210°C , т. кип. 400°C ; $\text{Ba}(\text{NH}_2)_2$ — т. пл. 280°C ; в ионе NH_2^- $\angle\text{H-N-H} = 104^\circ$, $d(\text{N}-\text{H}) = 103$ пм. Цианамид кальция $\text{Ca}=\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$ получают по реакции



Его иногда используют для получения NH_3 :



Нитриды. Солеобразные: Li_3N — красный, т. пл. 845°C ; Mg_3N_2 — разл. при 1500°C ; Be_3N_2 — т. пл. 2200°C с разл. Ковалентные: BN (кубический) — реш. сфалерита, т. пл. 3000°C (под давлением N_2), разл. при $\approx 2500^\circ\text{C}$; Si_3N_4 — возг. при 1900°C ; AlN — разл. при 2200°C ; GaN — желтый; InN — черный; AlN , GaN , InN — реш. вюртцита. Металлоподобные: TiN — т. пл. 3200°C ; ZrN — т. пл. 2980°C ; NbN — т. пл. 2300°C ; CrN — т. пл. 1500°C ; $\text{Fe}_4\text{N}(\text{к})$.

$$w = -1$$

Хлорамин $\text{NH}_2\text{Cl}(\text{ж})$ — молекула пирамидальная, $\angle\text{ClNH} = 104^\circ$, $\angle\text{HNNH} = 99^\circ$, $d(\text{N}-\text{Cl}) = 175$ пм, т. пл. -60°C , гидролизуеться.

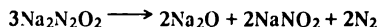
$$w = 0$$

Комплексы с молекулярным азотом. $[\text{M}^{+2}(\text{N}_2)(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ ($\text{M}=\text{Ru}$, Os) (см. разд. 8.7); $[\text{M}^0(\text{N}_2)(\text{PR}_3)_3]$ ($\text{M}=\text{Co}$, Ni); $[\text{Os}(\text{N}_2)(\text{PR}_3)_3\text{Cl}_2]$; $[\text{Ti}(\text{N}_2)(\text{C}_5\text{H}_5)_2]_2$; $[\text{W}(\text{N}_2)(\text{PR}_3)_4]$; в указанных комплексах группа $\text{N}\equiv\text{N}:\text{M}$ линейна; $d(\text{N}-\text{N}) = 112-116$ пм; $[(\text{NH}_3)_5\text{RuN}]\text{Cl}_2$ (BF_4)(к) — группа N_2 служит «мостиком» между двумя атомами Ru , $d(\text{N}-\text{N}) = 125$ пм.

$$w = +1$$

Азотноватистая кислота $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2(\text{к})$ — раств. в H_2O , $K_1 = 10^{-7}$, $K_2 = 10^{-12}$, очень слабый окислитель и восстановитель.

Гипонитриты. $\text{Ag}_2\text{N}_2\text{O}_2(\text{к})$ — желтый, не раств. в H_2O ; $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2(\text{к})$ — разл. при 350°C :

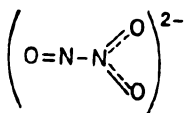


Ион $[O=N-N-O]^{2-}$ — имеет зигзагообразное строение, $d(N-N) = 125$ пм, $d(N-O) = 141$ пм, $\angle NNO = 120^\circ$.

Фторпроизводные. Дифторамин NHF_2 — молекула пирамидальная $d(N-F) = 140$ пм, $d(N-H) = 103$ пм, $\angle HNF = 100^\circ$, $\angle FNF = 103^\circ$, т. пл. $-116^\circ C$, т. кип. $-23^\circ C$, разл. при $200^\circ C$; *транс*-дифтордиазин N_2F_2 — молекула $F-N=N-F$ зигзагообразная, $d(N-N) = 125$ пм, $d(N-F) = 144$ пм, $\angle NNF = 115^\circ$, т. пл. $-172^\circ C$, т. кип. $-111^\circ C$, *цис*-дифтордиазин, т. пл. $-196^\circ C$, т. кип. $-106^\circ C$.

$w = +2$

Гипонитрат натрия $Na_2N_2O_3 \cdot H_2O(k)$ разл. при $310^\circ C$, анион плоский, имеет строение



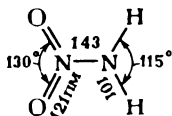
$w = +3$

Соли 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. $73^\circ C$; дисульфат нитрозила $(NO)_2S_2O_7$ — т. пл. $233^\circ C$, т. кип. $360^\circ C$; $(NO)[\text{ЭF}_4]$ ($\text{Э} = \text{B}, \text{Br}$); $(NO)_2[\text{MCl}_6]$ ($\text{M} = \text{Sn}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Th}, \text{V}$); $(NO)[\text{AlCl}_4]$; $(NO)[\text{MoF}_6]$; $(NO)_2[\text{XeF}_8]$; $(NO)[\text{M}(\text{NO}_3)_3]$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Mn}$); $(NO)_2[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]$; $(NO)[\text{Fe}(\text{NO}_3)_4]$.

$w = +5$

Соли нитроила (нитрония) $(\text{NO}_2)^+X^-$ ($X^- = \text{PF}_6^-, \text{AsF}_6^-, \text{VF}_6^-, \text{HSO}_4^-, \text{HS}_2\text{O}_7^-, \text{MoF}_7^-, \text{ClO}_4^-$). Содержат линейный катион $(O=N-O)^+$, электронный аналог молекулы CO_2 , $d(N-O) = 110$ пм. Это кристаллические гигроскопичные вещества, очень сильные окислители.

Нитрамид, или амид нитроила NO_2NH_2 имеет строение



$\mu = 1,2 \cdot 10^{-29}$ Кл·м, раств. в H_2O , т. пл. $75^\circ C$ с разл.

Нитраты. LiNO_3 — т. пл. $261^\circ C$, образует кристаллогидрат $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; NaNO_3 — т. пл. $308^\circ C$, разл. при $380^\circ C$; KNO_3 — т. пл. $334^\circ C$, разл. при $400^\circ C$; RbNO_3 — т. пл. $310^\circ C$; CsNO_3 — т. пл. $414^\circ C$; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ — т. пл. $561^\circ C$, образует кристаллогидрат $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ — т. пл. $592^\circ C$; $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ — т. пл. $208^\circ C$, разл. при $\approx 200^\circ C$. 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., раств. в органических растворителях.

Фосфор

$w = -3$

Соли фосфония. $\text{PH}_4\text{Cl}(k)$ — возг. при $28^\circ C$; $\text{PH}_4\text{Br}(k)$ — возг. при $38^\circ C$; $\text{PH}_4\text{I}(k)$ — возг. при $62^\circ C$.

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 $t > 2000^\circ C$, не раств. в кислотах и щелочах, AlP — разл. при $2000^\circ C$, InP — разл. при $1070^\circ C$, GaP — т. пл. $1467^\circ C$; эти фосфиды имеют решетку сфалерита. Метал-

лоподобные: Ti_3P , TiP , Cr_3P , CrP , Fe_3P , Fe_2P , FeP , FeP_2 , UP , U_3P_4 .

$w = +1$

Фосфорноватистая кислота и гипофосфиты. H_3PO_2 — т. пл. 27°C ; $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; KH_2PO_2 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_2$, $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$, анион H_2PO_2^- — искаженный тетраэдр, $d(\text{P}-\text{O}) = 152$ пм.

$w = +3$

Пирофосфористая кислота $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5$ — т. пл. 38°C , разл. при 130°C . Фосфористая кислота и фосфиты. H_3PO_3 — т. пл. 74°C , разл. при 200°C ; $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — т. пл. 53°C , разл. при 120°C ; K_2HPO_3 — мало раств. в H_2O ; $\text{MgHPO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Ag_2HPO_3 , CaHPO_3 .

$w = +4$

Фосфорноватая кислота и гипофосфаты. $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ — т. пл. 73°C с разл.; $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — т. пл. 62°C ; $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — не раств. в H_2O ; $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_6$.

$w = +5$

Полиметафосфаты. $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (стекл.), мало раств. в H_2O .

Дифосфаты. $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ — разл. при 220°C ; $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ — т. пл. 988°C .

Ортофосфаты. NaH_2PO_4 — разл. при 200°C ; $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; Na_3PO_4 — т. пл. 1340°C ; $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Фторофосфорные кислоты. $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$ (ж) — $K_1 = 10^{-5}$; HPO_2F_2 (ж) — сильная к-та; HPF_6 (ж); $\text{HPF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — т. пл. 32°C , сильная к-та. Эти кислоты гидролизуются, образуя HF и H_3PO_4 .

Мышьяк, сурьма, висмут

$w = +2$

Сульфид As_4S_4 (минерал реальгар) — оранжевый, т. пл. 320°C , т. кип. 565°C , легко образует стекловидную фазу, имеет строение



$w = +3$

Оксид As_2O_3 (минерал арсенолит) — т. пл. 278°C , легко образует стекловидную фазу, при 221°C превращается в клаудетит, т. пл. 315°C .

Галогениды AsF_3 , AsF_5 , т. пл. $-8,5^\circ\text{C}$, т. кип. 63°C ; AsCl_3 , т. пл. $-16,0^\circ\text{C}$, т. кип. $130,2^\circ\text{C}$; AsBr_3 — т. пл. $31,2^\circ\text{C}$, т. кип. 221°C ; AsI_3 — красн., т. пл. 146°C , т. кип. $\approx 400^\circ\text{C}$.

Сенармонтит Sb_2O_3 — при 570°C превращается в валентинит с т. пл. 656°C и т. возг. 1570°C .

Галогениды SbF_3 . SbF_3 раств. в H_2O ; SbCl_3 — т. пл. $73,4^\circ\text{C}$, т. кип. 223°C ; SbBr_3 — т. пл. $96,6^\circ\text{C}$, т. кип. $\approx 280^\circ\text{C}$; SbI_3 — красн., т. пл. 171°C , т. кип. $\approx 401^\circ\text{C}$.

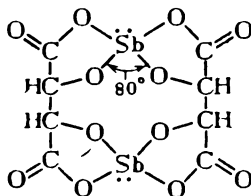
Bi_2O_3 — желтый, т. пл. 820°C , т. кип. 1890°C ; $\text{Bi}(\text{OH})_3$ — белое твердое вещество, $\text{PP} = 10^{-12}$, при нагревании до 100°C превращается в $\text{BiO}(\text{OH})$.

Галогениды BiF_3 , BiF_5 — не раств. в H_2O ; BiCl_3 — т. пл. 232°C , т. кип. 447°C ; BiBr_3 — желт., т. пл. 218°C ; BiI_3 — коричн., т. пл. 408°C .

Арсениты. NaH_2AsO_3 ; Na_2HAsO_3 ; MAsO_2 ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4$); CuHAsO_3 – желтый, не раств. в H_2O ; $\text{Pb}(\text{AsO}_2)_2$ – белый, не раств. в H_2O .

Оксосоли. $(\text{SbO})_n\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{SO}_4, \text{NO}_3$).

Соли Sb^{+3} . $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{Sb}(\text{NO}_3)_3$; SbPO_4 ; Sb_2S_3 – т. пл. 560°C , т. кип. 1160°C , ПР = 10^{-30} ; тартратоантимонат(III) калия $\text{K}_2[\text{Sb}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – «рвотный камень», хорошо раств. в H_2O , образует крупные кристаллы, анион имеет строение



Соли Bi^{+3} . $\text{Bi}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ – т. пл. 710°C ; $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ разл. при 80°C ; BiPO_4 не раств. в H_2O ; $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ не раств. в H_2O .

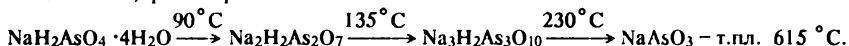
Оксосоли. $(\text{BiO})_n\text{X}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NO}_3, \text{SO}_4, \text{CO}_3$) – не раств. в H_2O , $(\text{BiO})\text{ClO}_4$ раств. в H_2O .

Сульфиды. As_2S_3 – желтый, т. пл. 310°C , т. кип. 723°C , ПР = 10^{-29} ; Bi_2S_3 – черный, т. пл. 685°C с разл., ПР = 10^{-72} .

$w = +5$

$\text{Sb}_2\text{O}_5(\text{к})$ – светло-желтый, при 457°C разл. на Sb_2O_3 и O_2 .

Мышьяковая кислота и арсенаты. $\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ – т. пл. 35°C , разл. при 160°C :



Антимонаты. $\text{M}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4, \text{Ag}$ и др.); анион октаэдр, $d(\text{Sb} - \text{O}) = 197$ пм; $\text{K}_3\text{Sb}_4\text{O}_{11}$; $\text{K}_3\text{Sb}_5\text{O}_{14}$.

Висмутаты. $\text{NaBiO}_3(\text{к})$ – желтый, мало раств. в H_2O ; KBiO_3 – красно-фиолетовый; $\text{Ba}(\text{BiO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – оранжевый; AgBiO_3 – черный, не раств. в H_2O .

7.6. ПОДГРУППА VIA (КИСЛОРОД, СЕРА, СЕЛЕН, ТЕЛЛУР, ПОЛОНИЙ)

7.6.1. Кислород

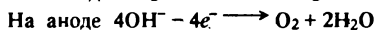
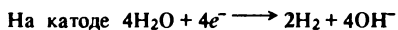
1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения. В большинстве соединений кислород проявляет степень окисления -2 . Существует также ряд соединений, имеющих группу $-\text{O}-\text{O}-$; принято считать, что степень окисления кислорода здесь равна -1 .

Кислород содержат очень многие соединения (оксиды, гидроксиды, кислоты, соли, органические соединения). Кислородсодержащие вещества рассматриваются при изложении химии каждого элемента. В данном разделе описаны только его соединения с водородом – H_2O и H_2O_2 .

2. Природные ресурсы. Кислород – самый распространенный элемент, его содержание в земной коре равно $47,0\%$ (масс.) или 55% (ат.). Природными соединениями, в состав которых входит кислород, являются вода, кварц, силикаты и алюмосиликаты. В свободном состоянии кислород находится в воздухе, $20,99\%$ (об.) или 23% (масс.). Кроме O_2 в верхних слоях атмосферы содержится озон O_3 , максимальная его концентрация приходится на

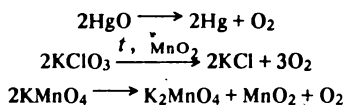
высоту ≈ 25 км. Этот озоновый слой образовался из O_2 под действием ультрафиолетового излучения Солнца. Толщина его небольшая, если бы озон находился при атмосферном давлении, то толщина его слоя составила бы ≈ 3 мм. Озоновый слой имеет очень важное экологическое значение, он задерживает жесткое солнечное излучение, длительное воздействие которого смертельно для всех организмов.

3. Получение. В промышленности кислород получают, в основном, из жидкого воздуха (см. разд. 7.5.1). Кроме того, применение находит кислород, который образуется при электролизе воды (данный процесс проводят в основном с целью получения водорода высокой чистоты, см. разд. 7.7). Электролитом служит $\approx 30\%$ -ный раствор КОН, катоды железные, аноды никелевые, они разделены асбестовой диафрагмой. На электродах происходят следующие процессы:



В лаборатории кислород поставляется в стальных баллонах с производства. Чистый кислород можно получить в лабораторных условиях электролизом раствора КОН 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.

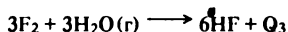
Кислород выделяется при термическом разложении ряда веществ, например:



Раньше эти реакции использовали для получения O_2 .

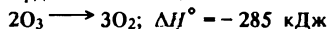
4. Свойства. Кислород O_2 — бесцветный газ, т. пл. $-219^\circ C$, т. кип. $-193^\circ C$. Жидкий кислород имеет голубую окраску. Известна другая аллотропная форма кислорода — озон O_3 . Его получают в приборах, называемых озонаторами, путем перевода O_2 в O_3 под действием тлеющего электрического разряда. Достигнуть 100%-ного превращения O_2 в O_3 не удается, содержание O_3 в газе, выходящем из озонатора, составляет несколько процентов (до 10%).

Озон образуется в результате ряда химических реакций (с небольшим выходом), например:



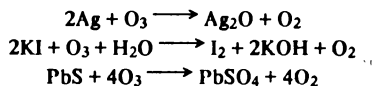
Совместно с O_2 он выделяется также в некоторых электрохимических процессах, например при электролизе концентрированных растворов $HClO_4$. Увеличению выхода O_3 благоприятствует понижение температуры и уменьшенное давление.

Озон — синий газ с резким запахом, т. кип. $-110^\circ C$, т. пл. $-193^\circ C$. Жидкий озон имеет темно-синюю окраску, твердый — черную. Ядовит; взрывчат (особенно в жидком и твердом состоянии):



Жидкие кислород и озон смешиваются друг с другом ограниченно (рис. 3.46).

Озон — сильнейший окислитель, в реакциях с его участием обычно образуется O_2 , например:



Строение атома кислорода, молекул O_2 и O_3 рассмотрено в разд. 2.5.

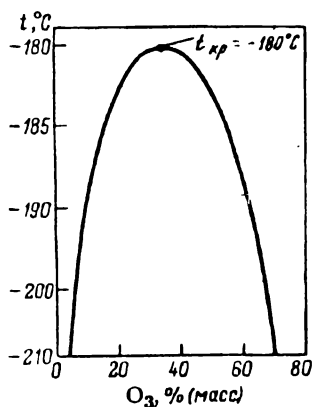


Рис. 3.46. Диаграмма растворимости в системе O_2-O_3

Атом кислорода имеет два неспаренных электрона, за счет которых он может образовывать две ковалентные связи.

Кислород отличается от остальных элементов подгруппы VIA отсутствием высших (более 2) степеней окисления. Это обусловлено тем, что во внешнем электронном слое атома кислорода нет d -орбиталей. В водородсодержащих соединениях кислорода (H_2O , H_2O_2 ; спирты и т. д.) образуются водородные связи.

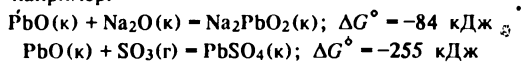
Наличие в атоме кислорода двух неподеленных электронных пар обуславливает возможность донорно-акцепторного взаимодействия и образование оксониевых соединений, в которых атом кислорода образует три ковалентные связи (одна из них донорно-акцепторная за счет неподеленной пары). Так, в кислых водных растворах 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). Непосредственно реагирует со всеми элементными веществами (обычно для этого требуется нагревание), кроме галогенов [так, для $ClO_2(g)$ $\Delta G_f^\circ = 122$ кДж/моль], благородных металлов Ag, Au, Pt [для $Au_2O_3(k)$ $\Delta G_f^\circ = 79$ кДж/моль] и благородных газов. Взаимодействию может препятствовать оксидная пленка на поверхности окисляемого вещества.

5. Соединения. Кислород образует четыре типа соединений: оксиды, содержащие O^{2-} , пероксиды, имеющие пероксогруппу $-O-O-$, 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 (получаемые NaO_2 и NaO_3 всегда содержат значительную примесь пероксида натрия Na_2O_2).

По химическому поведению оксиды делятся на основные, кислотные и амфотерные. Основные оксиды дают основания при взаимодействии с водой, или они получаются при обезвоживании гидроксидов, с кислотами образуют соли и воду. Такими оксидами являются, например, Na_2O и BaO . Кислотные оксиды при взаимодействии с водой дают кислоты, а с основаниями — соль и воду. Это, например, CO_2 , B_2O_3 , P_4O_{10} . Амфотерные оксиды взаимодействуют с кислотами и основаниями, проявляя основные свойства по отношению к сильным кислотам, и кислотные по отношению к сильным основаниям. К амфотерным оксидам относятся, например, BeO , Al_2O_3 , PbO .

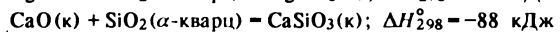
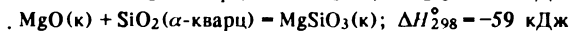
Основные и кислотные оксиды реагируют между собой с образованием солей. Амфотерные оксиды могут взаимодействовать и с основными, и с кислотными оксидами, например:



При образовании соли элемент основного оксида становится катионом, элемент кислотного оксида входит в состав аниона. Активно взаимодействующие с водой кислотные оксиды иногда называют ангидридами кислот.

Указанные 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 $Pb_2^{2+}(PbO_4^{4-})$, $Fe^{2+}Fe^{3+}(Fe^{3+}O_4)$).

Активность однотипных оксидов определяется положением образующих их элементов в периодической системе. Это можно показать на примере реакций*:



Приведенные данные количественно характеризуют интенсивность кислотно-основного взаимодействия оксидов элементов подгрупп IIA и IVA.

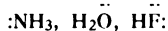
Многие оксиды *d*-элементов являются нестехиометрическими соединениями. Их кристаллические решетки, как правило, состоят из плотноупакованных оксид-ионов, причем часть пустот такой структуры заполнена ионами металлов. Существуют также нестехиометрические оксиды, в решетках которых пустоты заполнены избыточным, 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 водородных 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 имеет ряд аномальных свойств, 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 по размеру (и по массе) молекулы H_2O или равны ей.

Сравним три изoeлектронные молекулы аммиака, воды и фтороводорода:



Все они могут образовывать водородные связи, причем связи $\text{HF} \cdots \text{HF}$ прочнее, чем $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O}$. Но только у молекулы H_2O число неподеленных электронных пар (две) равно числу атомов Н 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 молекулы NH_3 и HF , но и никакие другие не образуют между собой тетраэдрическую систему водородных связей, характерную для воды.

В газовой фазе молекулы H_2O имеют угловое строение, $\angle \text{HOH} = 104,5^\circ$, $d(\text{O} - \text{H}) = 96 \text{ пм}$.

Водяной пар является катализатором во многих процессах. В сухом кислороде при комнатной температуре не окисляется натрий, егд срез остается блестящим долгое время; не происходит также окисление белого фосфора. Однако эти процессы окисления протекают очень бурно в присутствии следовых количеств воды. 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 .

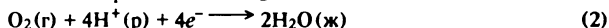
Вместе с тем наличие воды как примеси в различных веществах и материалах может снижать их качество и вызывать нежелательные эффекты. Для осушки жидкостей и газов используют различные поглощающие воду вещества: P_4O_{10} , $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, H_2SO_4 , CaO , CaCl_2 , KOH , NaOH и др. Каждое из них позволяет уменьшить содержание H_2O до определенного предела, соответствующего давлению насыщенного водяного пара над гидратированным осушителем: для P_4O_{10} $3 \cdot 10^{-3}$ Па, для H_2SO_4 0,4 Па, для NaOH 20 Па при 20°C .

* Из-за отсутствия значений ΔG° для некоторых соединений приведены тепловые эффекты, что не отражается на правильности выводов, так как для этих (однотипных) реакций $\Delta S^\circ \approx \text{const}$.

Для удаления следов воды часто используют цеолиты (см. разд. 7.4). Это алюмосиликаты с пронизанной каналами пространственной структурой, в каналах которой могут избирательно удерживаться молекулы (ионы) определенных размеров. Широко применяемый цеолит с диаметром каналов 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, с помощью цеолита обезвоживают широко используемый растворитель диметилсульфоксид $(CH_3)_2SO$.

Эффективная осушка трудно сжижаемых газов достигается пропусканием их через ловушку, охлаждаемую жидким азотом, при этом происходит вымораживание влаги.

Вода может быть восстановлена (с образованием H_2) и окислена (с образованием O_2). Для выяснения условий протекания этих реакций запишем уравнения электрохимических процессов:



Потенциалы φ_1 и φ_2 процессов (1) и (2) зависят от pH и давления газа (H_2 , O_2). Из уравнения Нернста получаем (для $25^\circ C$):

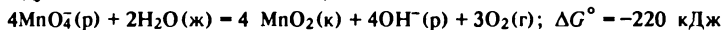
$$\varphi_1 = -0,0295 \lg p(H_2) - 0,059 \text{ pH},$$

$$\varphi_2 = 1,23 + 0,0147 \lg p(O_2) - 0,059 \text{ pH}$$

Пользуясь приведенными 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 .

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 же 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+}), и сложных анионов, образованных элементами в высоких степенях окисления. Так, воду может окислять ион MnO_4^- :

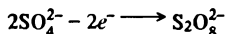


Поэтому раствор $KMnO_4$ медленно разлагается с образованием MnO_2 и O_2 . Еще более активно окисляют воду озон, XeO_3 , XeF_6 , XeO_4^{2-} .

Электронодонорные свойства H_2O проявляются в окисниевых соединениях, аквакомплексах и кристаллогидратах. Очень прочно удерживает H_2O ион $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$; период полубмена H_2O в этом комплексе с водой в растворе равен нескольким часам. Для большинства других аквакомплексов эта величина составляет менее 10^{-3} с.

Молекулы, входящие в состав кристаллогидратов солей, как правило, координированы вокруг катионов. В богатых водой кристаллогидратах катионы проявляют координационные числа 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. Возможны и другие координационные числа: у Be^{2+} к. ч. равно 4, у трехзарядных ионов лантаноидов — 9. Нередко одна молекула H_2O в структуре кристаллогидрата связана с двумя ионами, между которыми она расположена. С кислородсодержащими анионами молекулы H_2O связаны водородными связями.

Другое водородсодержащее соединение кислорода — пероксид водорода H_2O_2 . Его получают несколькими способами. Старый, но иногда еще применяемый промышленный способ основан на электрохимическом окислении серной кислоты (при высокой плотности тока, низкой температуре, на платиновом аноде):



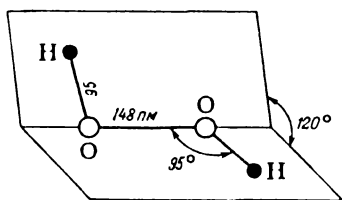
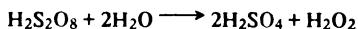


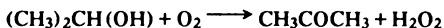
Рис. 3.47. Строение молекулы H_2O_2

Слабое нагревание водного раствора образовавшейся пероксидисерной кислоты (надсерной кислоты) $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ вызывает реакцию



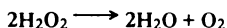
Пероксид водорода отделяют от H_2SO_4 перегонкой при пониженном давлении (перегонка при атмосферном давлении невозможна, так как H_2O_2 разлагается).

В современном производстве пероксида водорода применяют реакции с участием органических веществ, в частности, каталитическое окисление изопропилового спирта:



Ценным побочным продуктом этой реакции является ацетон.

Безводный H_2O_2 — вязкая бесцветная жидкость, т. пл. $-0,43^\circ\text{C}$, т. кип. 150°C . Легко разлагается:



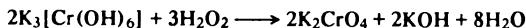
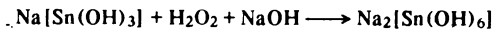
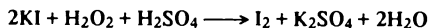
Взрывает при соприкосновении с окисляющимися органическими соединениями; разложение становится очень бурным при попадании в H_2O_2 многих веществ, катализирующих эту реакцию. На практике обычно используют 30%-ный водный раствор H_2O_2 , называемый пергидролем.

Строение молекулы H_2O_2 показано на рис. 3.47. Молекула — полярна, $\mu = 0,70 \cdot 10^{-29}$ Кл·м. Высокая вязкость жидкого H_2O_2 обусловлена развитой системой водородных связей. Наличие неподеленных электронных пар у атомов кислорода в молекуле H_2O_2 обеспечивает возможность донорно-акцепторного взаимодействия, поэтому наряду с кристаллизационной водой H_2O_2 входит в состав ряда кристаллических пероксигидратов, например $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

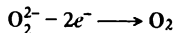
Разложение H_2O_2 катализируют MnO_2 , высокодисперсные металлы Pt, Ag, а также многие ионы d -элементов (Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} и др.). Каталитическое действие последних проявляется при ничтожных концентрациях, поэтому к выпускаемому промышленностью пероксиду водорода обычно добавляют в очень малом количестве «стабилизаторы» ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ и др.), связывающие ионы d -элементов в прочные комплексы.

Пероксид водорода является очень слабой кислотой, $K = 1,4 \cdot 10^{-12}$ (ср. для H_2O $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$). При действии концентрированного раствора H_2O_2 на гидроксиды часто удается выделить пероксиды металлов (Li_2O_2 , MgO_2 и др.).

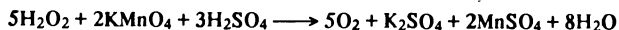
H_2O_2 — сильный окислитель, при его восстановлении образуется H_2O или OH^- , например:



При действии сильных окислителей H_2O_2 проявляет восстановительные свойства:

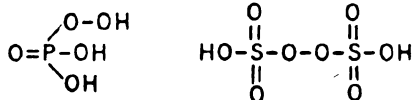


В этих реакциях выделяется свободный кислород. Так, KMnO_4 окисляет H_2O_2 :



Эту реакцию используют в химическом анализе для определения содержания H_2O_2 .

Пероксидная группа $-O-O-$ входит в состав 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 (ранее применявшееся название — надкислоты), их примерами являются пероксомонофосфорная H_3PO_5 и пероксодисерная $H_2S_2O_8$ кислоты



Все пероксидные соединения — сильные окислители (часто более сильные, 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 процессов выплавки чугуна и стали. В смеси с ацетиленом кислород используют для сварки и резки металлов, при горении этой смеси развивается температура $\approx 3200^\circ\text{C}$. Пламя горящего в кислороде природного газа применяют при плавлении кварца и других тугоплавких веществ. В горелках для стеклудувных работ используют воздух с добавкой кислорода. Жидкий кислород применяют как окислитель в ракетных топливах.

Пероксид водорода используют, главным образом, в качестве окислителя (при отбеливании тканей, дезинфекции, как антисептик). Для тех же целей широко применяют и пероксидные соединения (соли различных пероксокислот). Пероксид водорода применяют 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 $w = -2$, у другого $w = +6$); $+4$ (SO_2 , сульфиты, в частности, Na_2SO_3); $+6$ [серная кислота H_2SO_4 и сульфаты, пироксерная кислота $H_2S_2O_7$, пероксодисерная кислота $H_2S_2O_8$ и пероксодисульфаты, например $Na_2S_2O_8$ и $(NH_4)_2S_2O_8$].

2. Природные ресурсы. Содержание серы в земной коре составляет $5 \cdot 10^{-2}\%$. Встречается в больших количествах самородная сера. Многие важнейшие минералы представляют собой сульфаты, сульфиды и полисульфиды: $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ — мирабилит, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ — гипс (природные сульфаты образуют, в основном, s -элементы); FeS_2 — пирит, PbS — галенит, ZnS — сфалерит и другие (это соединения менее активных металлов). Значительное количество сульфатов растворено в природных водах, в мировом океане содержится $9 \cdot 10^{-2}\%$ серы.

3. Получение. В промышленности серу получают из самородной серы путем отделения ее от пустой породы. Это достигается выплавлением серы с помощью горячей воды (при повышенном давлении, так как сера плавится при 119°C) в автоклавах. Иногда добычу серы осуществляют путем подачи под давлением нагретой воды в содержащие серу пласты, при этом непосредственно из скважины извлекают смесь расплавленной серы и воды. Кроме того, серу получают из газов, содержащих H_2S и SO_2 (природный газ, газы, образующиеся при обжиге сульфидных руд и др.).

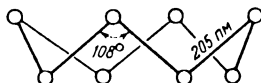
Очищают серу перегонкой. Порошкообразную серу, полученную быстрым охлаждением пара, называют серным цветом. Серу высокой чистоты получают перекристаллизацией из сероуглерода.

Рис. 3.48. Диаграмма состояния серы

4. Свойства. Сера существует в нескольких аллотропных модификациях. При комнатной температуре стабильна желтая ромбическая сера (α -сера, $\rho = 2,1 \text{ г/см}^3$). Обычно сера состоит из очень мелких кристаллов α -серы. Большие, прозрачные, правильно ограниченные кристаллы этой формы получаются при медленной кристаллизации из раствора серы в сероуглероде.

В интервале от $95,4^\circ\text{C}$ до т. пл. ($119,3^\circ\text{C}$) устойчива моноклиная сера (β -сера). Она имеет более бледную окраску, чем ромбическая. Как и все кристаллы моноклиной сингонии, кристаллы β -серы 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 моноклиной серы легко наблюдать, 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.

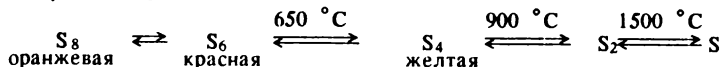
Модификации серы α и β состоят из молекул S_8 , которые имеют циклическое «зубчатое» строение:



В кристаллах α -серы циклы S_8 находятся на расстоянии 330 пм друг от друга и связаны ван-дер-ваальсовыми силами.

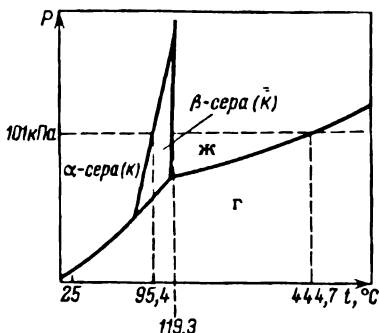
Известны и другие формы серы. Так, при быстрой конденсации паров серы на поверхности, охлаждаемой жидким азотом, получается пурпурная сера. Повышение давления также вызывает аллотропные превращения серы.

Диаграмма состояния серы схематически представлена на рис. 3.48. 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 . При дальнейшем нагревании (примерно выше 160°C) желтая легкоподвижная жидкость превращается в малоподвижную темно-коричневую массу, вязкость которой достигает максимума при 187°C , а затем снижается. При температуре выше 300°C 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 . Пар серы при нагревании меняет свою окраску, что обусловлено постепенным смещением равновесия в газовой фазе от S_8 к S :

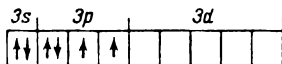


При выливании нагретой до высокой температуры серы в холодную воду получается тягучая масса – пластическая сера. Превращение ее в α -серу при комнатной температуре продолжается ≈ 1 ч.

Конфигурация внешних электронных оболочек атомов серы в основном со-



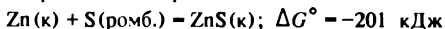
стоянии $3s^2 3p^4$; распределение электронов по орбиталям таково:



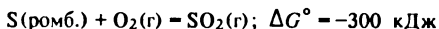
За счет двух неспаренных электронов и свободных d -орбиталей степень окисления серы может быть равной от -2 до $+6$. В соединениях координационного числа серы обычно равно 4 (sp^3 -гибридизация), но бывает и 6 (sp^3d^2 -гибридизация).

При комнатной температуре сера быстро реагирует со фтором и медленно с ртутью и серебром. При нагревании активно взаимодействует со многими простыми и сложными веществами.

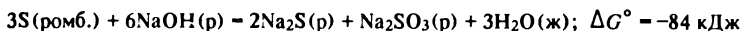
Отличие серы от кислорода весьма значительно. Рассмотрим один пример, иллюстрирующий это различие. Сера может быть и окислителем*



и восстановителем

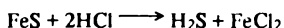


а также участвовать в реакциях диспропорционирования (при нагревании)



Сера – более слабый окислитель, чем кислород. Об этом свидетельствует реакция ее окисления кислородом, а также, например, то, что энергия Гиббса образования ZnS $\Delta G_f^\circ = -201 \text{ кДж/моль}$, а для ZnO $\Delta G_f^\circ = -321 \text{ кДж/моль}$. 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. Причинами высокой активности серы являются меньшая прочность молекул S_8 по сравнению с O_2 и большая концентрация серы в жидкости.

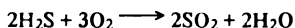
5. Соединения. С водородом сера дает ряд соединений, важнейшим из которых является сероводород H_2S . Он образуется при взаимодействии серы с H_2 при повышенной температуре. В лаборатории H_2S часто получают в аппарате Киппа по реакции:



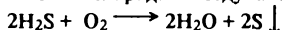
Полученный таким способом H_2S не очень чист, так как обычно загружаемый в аппарат Киппа технический сульфид железа содержит примеси As, Si и др. (при действии кислоты образуются AsH_3 , SiH_4 и др.). Небольшие количества чистого H_2S удобно получать гидролизом Al_2S_3 , приготовленного из чистых алюминия и серы.

H_2S – газ с неприятным запахом, т. пл. -86°C , т. кип. -60°C . Ядовит. Молекула H_2S имеет угловую форму, $\angle \text{HSH} = 92^\circ$, $d(\text{H-S}) = 133 \text{ пм}$.

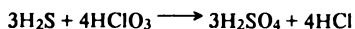
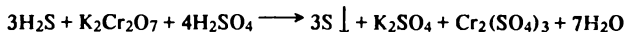
Сероводород – сильный восстановитель. На воздухе он горит:



В растворе медленно окисляется кислородом воздуха с выделением серы:



Эта реакция может быть проведена и в газовой фазе (неполное окисление); ее иногда применяют для получения серы. Сероводород реагирует также со многими другими окислителями, при его окислении в растворах образуется свободная сера или SO_4^{2-} , например:



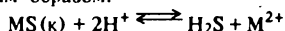
* Здесь и далее вместо $1/8 \text{ S}_8(\text{к})$ применяется запись S (ромб.) .

В воде сероводород мало растворим (3 об. ч. на 1 об. ч. H_2O при 20°C), водный раствор H_2S — это слабая кислота, $K_1 = 0,87 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 10^{-14}$.

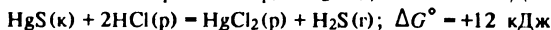
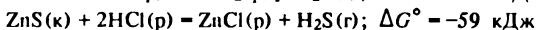
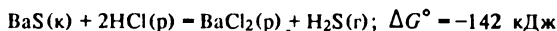
Соли сероводородной кислоты называют сульфидами. В воде растворимы только сульфиды щелочных металлов, бария и аммония. Сульфиды остальных металлов практически не растворимы в воде, они выпадают в осадок при введении в растворы солей металлов раствора сульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Многие сульфиды ярко окрашены.

Для щелочных и щелочноземельных металлов известны также гидросульфиды M^+HS и $\text{M}^{2+}(\text{HS})_2$; гидросульфиды Ca^{2+} и Sr^{2+} очень нестойки. Являясь солями слабой кислоты, растворимые сульфиды подвергаются гидролизу. Гидролиз сульфидов, содержащих металлы 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 другие не растворяются. Реакция не растворимого в воде сульфида с кислотой протекает следующим образом:

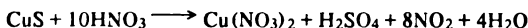


В правой части этого уравнения записан слабый электролит H_2S , а в левой — осадок MS . В зависимости от того, тенденции образования какого из указанных веществ преобладает, равновесие сдвинуто или вправо (осадок растворяется), или влево (осадок не растворяется). Поэтому в кислотах не растворяются те сульфиды, произведение растворимости которых очень мало. Определить, пойдет или нет реакция, можно, подсчитав ΔG° . Так, для процессов



Последняя реакция ($\Delta G^\circ > 0$) не протекает.

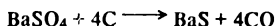
Сульфиды, не растворимые в кислотах-неокислителях, можно перевести в раствор нагреванием с царской водкой или конц. HNO_3 , например:



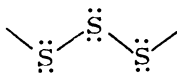
Сульфиды Sn^{+4} , As^{+3} , As^{+5} , Sb^{+3} в избытке раствора $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ переходят в растворимые тиосоединения.

Различным отношением сульфидов к воде, кислотам и раствору $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ пользуются в химическом анализе.

Сульфиды образуются не только в обменных реакциях, но и при взаимодействии металлов с серой. Сульфиды активных металлов можно получать также восстановлением сульфатов углем при нагревании:



Способность серы к образованию цепей [$E_{\text{св}}(\text{S}-\text{S}) = 226 \text{ кДж}$] 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:

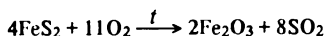
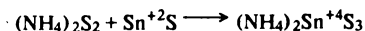


Полисульфиды щелочных металлов образуются при взаимодействии серы с соответствующим сульфидом (при сплавлении или в концентрированном растворе):



При вливании раствора полисульфида в избыток раствора HCl образуется смесь сульфанов (они устойчивы только в кислой среде). Это маслянистая желтая жидкость, легко разлагается на H₂S и серу.

В молекулах полисульфидов число атомов серы n составляет 2–8, известно лишь одно соединение с $n=9$, это (NH₄)₂S₉. Наиболее распространены полисульфиды с $n=2$. Эти полисульфиды можно рассматривать как аналоги соответствующих пероксидов. Для полисульфидов характерны окислительные и восстановительные свойства:



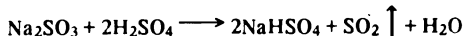
Дисульфид водорода (дисульфан) H₂S₂ – значительно менее сильный окислитель, чем H₂O₂. Практическое значение имеет часто встречающийся в природе дисульфид железа FeS₂ (пирит).

Известно несколько соединений серы с кислородом; практическое значение имеют два – диоксид SO₂ и триоксид SO₃.

Диоксид серы SO₂ получают сжиганием элементарной серы или обжигом руды – пирита FeS₂, причем в больших количествах используют FeS₂, остающийся после флотационного обогащения руд цветных металлов Cu, Pb, Zn и других (флотационные «хвосты»).

Диоксид серы образуется также в ряде металлургических процессов и при сжигании каменных углей, всегда содержащих некоторое количество серы. Особенно много SO₂ выделяют работающие на каменном угле электростанции. Выбросы SO₂ загрязняют атмосферу, проблема улавливания газа пока полностью не решена. Извлечение SO₂ из отходящих газов – не только экологическая задача, но и целесообразно экономически, так как SO₂ может быть использован для получения серной кислоты и других химических продуктов.

Небольшие количества SO₂ удобно получать в лаборатории из сульфитов:



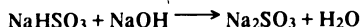
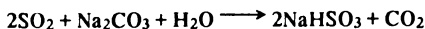
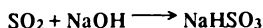
SO₂ – бесцветный газ с удупливым запахом, легко превращаемый в жидкость, т. пл. –75 °С, т. кип. –10 °С. Ядовит. Жидкий SO₂ – ионизирующий растворитель. Молекула SO₂ имеет угловое строение, $\angle OSO = 119,5^\circ$, $d(S-O) = 143$ пм.

Диоксид серы хорошо растворим в воде (36 об. ч. SO₂ на 1 об. ч. H₂O при 20 °С). При растворении образуется полигидрат SO₂ · nH₂O кислотного характера. Условно принято раствор SO₂ в воде называть сернистой кислотой и записывать ее формулу H₂SO₃. Это двухосновная кислота средней силы: $K_1 = 2 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 6 \cdot 10^{-8}$.

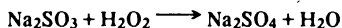
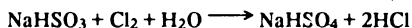
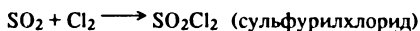
Соли сернистой кислоты называют сульфитами. Известны кислые сульфиты – гидросульфиты и средние сульфиты. Гидросульфиты за исключением известных в кристаллическом состоянии MHSO₃ (M = Na, K, Rb, Cs) устойчивы лишь в растворах.

Сульфиты могут быть выделены в свободном состоянии. Ион SO₃²⁻ имеет форму пирамиды с атомом S в вершине. Хорошо растворимы лишь сульфиты щелочных металлов.

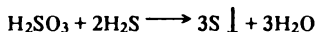
Соли сернистой кислоты можно получить по реакциям:



Для SO₂ и сульфитов характерны восстановительные свойства (при комнатной температуре окисление в растворах происходит быстрее, чем в газовой фазе):

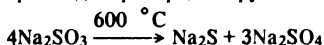


Поскольку в H_2SO_3 сера имеет промежуточную степень окисления +4, возможны также процессы восстановления H_2SO_3 и ее солей. Например, легко протекает реакция:

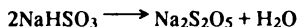


Эту реакцию иногда используют для получения серы.

При нагревании сульфиты диспропорционируют:

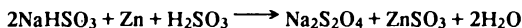


Гидросульфиты при слабом нагревании превращаются в дисульфиты, или пиросульфиты (соли дисернистой кислоты $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$):



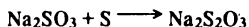
При растворении дисульфитов в воде происходит обратная реакция.

При восстановлении сульфитов в кислом растворе цинком образуются соли дитионистой кислоты $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$:



Из полученного раствора может быть выделен дитионит натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. Это один из наиболее сильных восстановителей. Раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 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 и в свободном состоянии не получена. При нагревании раствора сульфита Na_2SO_3 с порошкообразной серой образуется тиосульфат натрия:

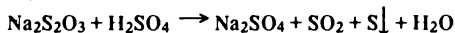


Из раствора он выделяется в виде кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. В промышленности $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ получают окислением дисульфида натрия Na_2S_2 кислородом воздуха.

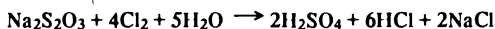
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – соль тиосерной кислоты $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, ей отвечают структуры



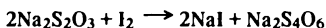
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – сильная кислота ($K_2 = 2 \cdot 10^{-2}$). При комнатной температуре она неустойчива и разлагается на H_2O , SO_2 и S . При подкислении раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ происходит реакция:



Тиосульфат натрия – сильный восстановитель; его взаимодействие с хлором протекает следующим образом:



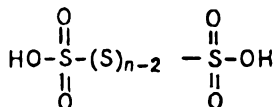
Если $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ взят в избытке, то образовавшиеся H_2SO_4 и HCl реагируют с ним, как было указано выше. Иначе протекает взаимодействие с иодом:



Данная реакция протекает строго количественно и лежит в основе одного из методов титриметрического анализа – иодометрии. Этим методом можно

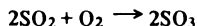
определять содержание различных окислителей. Для этого к анализируемому раствору добавляют в избытке раствор KI и выделившийся при действии окислителя I_2 оттитровывают раствором $Na_2S_2O_3$, используя в качестве индикатора крахмал.

Образующийся тетратионат натрия $Na_2S_4O_6$ является солью тетратионовой кислоты — одной из политионовых кислот $H_2S_nO_6$ ($n > 2$). Эти кислоты имеют строение



Они 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 $\approx 450^\circ C$:

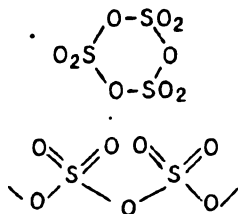


В качестве катализатора раньше использовали платину, теперь применяют оксид ванадия V_2O_5 с добавками Na_2O и SiO_2 (активаторы). Ванадиевый катализатор дешевле и менее подвержен действию контактных ядов. Без катализатора данная реакция идет очень медленно, так как для ее осуществления требуются тройные столкновения молекул ($2SO_2 + O_2$), вероятность которых мала. Для обеспечения эффективности процесса каталитического окисления SO_2 необходима тщательная очистка его от As и других примесей, которые отравляют катализатор.

Известно несколько модификаций SO_3 (α -, β -, γ -, δ -формы). Из них α -форма, образующаяся при охлаждении газовой фазы, — жидкость (т. кип. $44,8^\circ C$, т. пл. $17^\circ C$), при охлаждении легко переходит в стекловидную фазу. При длительном хранении получается β - SO_3 в виде длинных блестящих, как шелковые нити, игольчатых кристаллов (т.пл. $32^\circ C$ под давлением). Две остальные формы, γ и δ , также являются кристаллическими модификациями (т. пл. соответственно 62 и $95^\circ C$ под давлением).

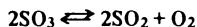
Разнообразие форм триоксида серы связано со способностью молекул SO_3 полимеризоваться благодаря образованию донорно-акцепторных связей; здесь проявляется аналогия в свойствах SiO_2 , P_4O_{10} , SO_3 , отличающихся от CO_2 и N_2O_5 .

Находящиеся в газовой фазе молекулы SO_3 имеют треугольное строение, $\angle OSO = 120^\circ$, $d(S-O) = 141$ пм. При переходе в жидкое и кристаллическое состояния образуются циклический тример и зигзагообразные цепи

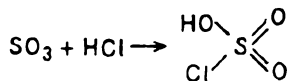


Из молекул тримера в основном состоит α -форма SO_3 . Структурной основой других кристаллических форм SO_3 являются зигзагообразные цепи, изолированные друг от друга у β - SO_3 , соединенные в плоские сетки у γ - SO_3 или в пространственные структуры у δ - SO_3 . Окружение серы кислородом в полимерах 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.

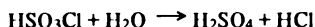
При нагревании выше $600^\circ C$ SO_3 разлагается:



При взаимодействии SO_3 с HCl получается хлорсульфоновая кислота HSO_3Cl :



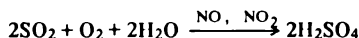
Это дымящая на воздухе жидкость, т.пл. -80°C , т.кип. 155°C (с разл.); подвергается полному гидролизу:



Триоксид серы бурно реагирует с водой, образуя серную кислоту H_2SO_4 – важнейший химический продукт.

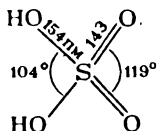
Получение серной кислоты из SO_3 является основным методом ее производства (контактный метод). Синтезированный SO_3 направляют на стадию поглощения; поглощение проводят концентрированной серной кислотой. Поглощение водой неэффективно, так как газообразный SO_3 реагирует сначала с водяным паром и значительная 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. Кислота реактивной чистоты содержит $\approx 95\%$ H_2SO_4 . Иногда применяемая 100%-ная серная кислота имеет техническое название моногидрат (формулу H_2SO_4 можно записать $\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Некоторое количество H_2SO_4 получают окислением SO_2 в сернокислотном растворе, при этом катализатором служит смесь оксидов азота NO и NO_2 (нитрозный метод):



По нитрозному методу получается $\approx 75\%$ -ная серная кислота.

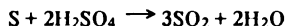
Серная кислота – вязкая жидкость, т.пл. 10°C , т.кип. 296°C (с разл.); строение молекулы таково:



Работа с кислотой требует большой осторожности, 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 конц. H_2SO_4 нельзя – происходит бурное, похожее на взрыв вскипание жидкости, сопровождаемое разбрызгиванием.

H_2SO_4 – сильная двухосновная 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. 3.49. С водой H_2SO_4 образует ряд гидратов, наиболее прочный $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Образование гидратов обуславливает водоотнимающее действие H_2SO_4 . Углеводы при взаимодействии с H_2SO_4 обугливаются.

Концентрированная серная кислота – сильный окислитель. Проведение окислительно-восстановительных реакций с ее участием обычно требует нагревания, продуктом восстановления H_2SO_4 , как правило (но не всегда), является диоксид серы:



Холодная конц. H_2SO_4 пассивирует железо, поэтому ее перевозят в железной таре.

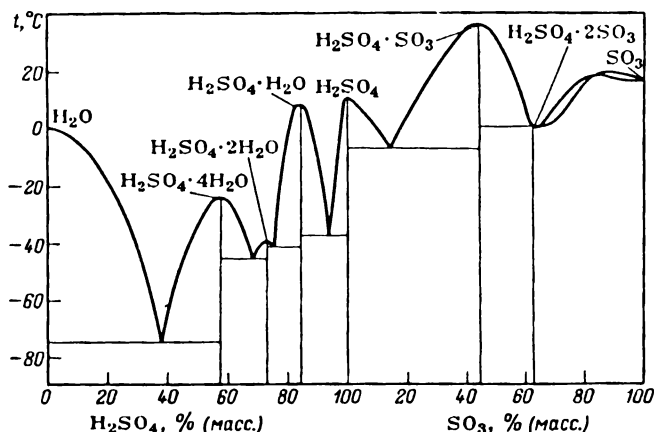


Рис. 3.49. Совмещенные диаграммы состояния системы $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$ и $\text{H}_2\text{SO}_4-\text{SO}_3$

Разбавленная серная кислота реагирует с металлами, электродный потенциал которых $\varphi^\circ < 0$, с выделением водорода.

Известно много солей H_2SO_4 —сульфатов. Активные металлы образуют также гидросульфаты, содержащие ион HSO_4^- . Малорастворимые сульфаты выделяются из растворов без кристаллизационной воды (исключение составляет $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Кристаллогидраты сульфатов железа, цинка и меди $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ раньше называли купоросами (это название применяют иногда и теперь). Соли типа $\text{ЭI}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($\text{ЭI}=\text{Na, K, Rb, Cs, NH}_4$ и Ti ; $\text{ЭII}=\text{Al, Cr, Fe, Mn, Ti, V, Ga}$) называют квасцами.

Большинство сульфатов хорошо растворимо в воде. Мало растворимы CaSO_4 , SrSO_4 и BaSO_4 ; растворимость солей в этом ряду уменьшается. Практически нерастворим PbSO_4 .

При нагревании сульфаты разлагаются на оксид металла и SO_3 ; при высокой температуре SO_3 распадается 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°C , а CuSO_4 разлагается при 650°C .

При нагревании гидросульфатов образуются дисульфаты—соли дисерной кислоты:



При более сильном нагревании происходит последующее отщепление SO_3 :



При действии воды дисульфаты переходят обратно в гидросульфаты.

Образующаяся при взаимодействии H_2SO_4 и SO_3 дисерная кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (ранее применявшееся название пиросерная кислота) имеет строение $(\text{HO})\text{O}_2\text{S}-\text{O}-\text{SO}_2(\text{OH})$; т.пл. 35°C . При действии воды $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ превращается в H_2SO_4 .

Известны пероксокислоты: H_2SO_5 —пероксосерная кислота (кислота Каро) и $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ —пероксодисерная кислота (надсерная кислота). Кислоту $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ получают электрохимическим окислением H_2SO_4 ; кислота H_2SO_5 образуется при действии 100%-ного пероксида водорода на $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$:

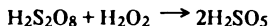
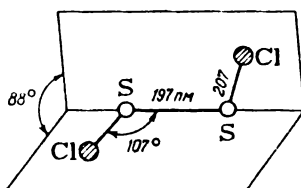
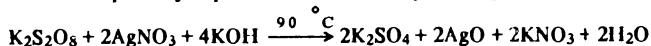


Рис. 3.50. Строение молекулы S_2Cl_2



Обе кислоты H_2SO_5 и $H_2S_2O_8$ – кристаллические вещества, т. пл. их равна соответственно 47 и 65 °С; легко разлагаются на H_2SO_4 и O_2 . Пероксокислоты и их соли – очень сильные окислители (более сильные, чем H_2O_2), например, с участием пероксосульфата возможна следующая реакция:

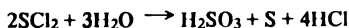
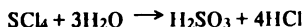


Осаждающийся черный оксид серебра имеет строение $Ag^+Ag^{+3}O_2$.

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 гексафторид серы SF_6 , т. кип. –64 °С (возгоняется), т. пл. –50 °С (под давлением), молекула октаэдрическая, $d(S-F) = 157$ пм; дихлорид дисеры S_2Cl_2 (рис. 3.50), т. пл. –77 °С, т. кип. 138 °С; дихлорид серы SCl_2 , т. пл. –121 °С, т. кип. 60 °С, молекула угловая, $\angle ClSCl = 103^\circ$, $d(S-Cl) = 200$ пм; тетрахлорид серы SCl_4 – жидкость, т. пл. –30 °С, это соединение малоустойчиво.

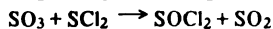
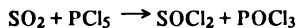
Гексафторид серы SF_6 отличается большой химической инертностью ($\Delta G_f^\circ = -1103$ кДж/моль), при комнатной температуре он не взаимодействует ни с кислотами, ни с щелочами, ни с водой. Другие галогениды серы при действии воды подвергаются гидролизу и диспропорционированию:



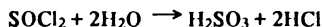
Значительное применение имеют оксиды-галогениды (оксогалогениды) серы – тионилхлорид $SOCl_2$ и сульфурилхлорид SO_2Cl_2 , имеющие строение



Тионилхлорид получают по реакциям:



Сульфурилхлорид 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:



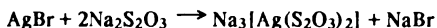
Таким образом, тионилхлорид и сульфурилхлорид являются хлорангидридами сернистой и серной кислот.

6. Применение. Элементную серу применяют для получения серной кислоты, вулканизации каучука, в органическом синтезе. Для вулканизации используют также S_2Cl_2 .

Серная кислота – один из важнейших продуктов химической промышленности. Она используется в производстве фосфорных удобрений, для очистки нефтепродуктов (от сернистых соединений, которые сульфировались легче углеводородов), в органическом синтезе (нитрование смесью $HNO_3 + H_2SO_4$, сульфирование и другие процессы), в гидрометаллургии.

Растворы гидросульфитов $Ca(HSO_3)_2$, $NaHSO_3$ и NH_4HSO_3 применяют в целлюлозной промышленности для извлечения из древесины лигнина, после чего остается чистая целлюлоза. Дитионит натрия $Na_2S_2O_4 \cdot 2H_2O$ служит восстановителем при кубовом крашении тканей; Na_2SO_4 используют для получения стекла; $SOCl_2$, SO_2Cl_2 , HSO_3Cl применяют во многих органических синтезах.

Тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3$ применяют как фиксаж в фотографии, он удаляет с негатива не восстановленный проявителем $AgBr$, переводя его в растворимый комплекс:



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 , теллуrowодород H_2Te и их соли селениды и теллуриды); $+4$ (диоксиды SeO_2 , TeO_2 , селенистая H_2SeO_3 и теллуристая H_2TeO_3 кислоты, селениты и теллуриты); $+6$ (селеновая H_2SeO_4 и теллуrowая H_6TeO_6 кислоты, селенаты и теллураты).

Для полония наиболее устойчиво состояние окисления $+4$, известны также его соединения со степенью окисления $+2$ и -2 .

2. Природные ресурсы. Содержание в земной коре составляет $Se\ 8 \cdot 10^{-5}\%$, $Te\ 1 \cdot 10^{-7}\%$; ^{210}Po – продукт радиоактивного распада урана, в ничтожных количествах присутствует в минералах, содержащих уран (период полураспада ^{210}Po составляет 138 суток).

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 селена и теллура являются отходы (шламы), образующиеся при электролитической очистке Cu и Ni , и отходы серноокислотного и целлюлозно-бумажного производств, а также концентраты примесей, получаемые при переработке медных и медно-никелевых руд и при рафинировании свинца переплавкой с частичным окислением.

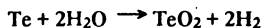
Один из распространенных вариантов производства селена и теллура заключается в переводе Se и Te в состояние $Э^{+4}$ и последующем восстановлении с помощью SO_2 . Процесс ведут в концентрированном растворе HCl ; при восстановлении выделяется сначала элементный селен, затем, после сильного разбавления раствора, теллур.

Глубокая очистка Se и Te может быть осуществлена ректификацией (в кварцевой аппаратуре). Теллур 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 металлы свинец и висмут.

Усиление металлических свойств элементарных веществ в подгруппе VIA подтверждается тем примером, что если для серы переход в металлическую моди-

фикацию требует давления 23 ГПа, то для теллура необходимо ≈ 3 ГПа. Кроме того, реакция теллура с водой с выделением водорода (что характерно для металлов)



медленно протекает при обычных условиях, подобный процесс с селеном происходит при нагревании, а сера вообще 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 , $\rho = 4,8 \text{ г/см}^3$, его кристаллическая решетка состоит из спиральных цепей, расположенных параллельно друг другу. Менее устойчивы красный селен (две разновидности, структура — кольца Se_8) и черный стекловидный селен (структура из хаотически расположенных зигзагообразных цепей). Серый и черный селен являются полупроводниками. В паре селена имеют место равновесия между молекулами Se_n ($n = 8 + 1$), подобные существующим в паре серы, но в соответствии с меньшей прочностью $\text{Se}_n(r)$ положения этих равновесий смещены в область существования малоатомных молекул.

Теллур встречается в основном в двух модификациях — аморфной темно-коричневой и серебристо-белой, по внешнему виду похожей на металл (т.пл. $449,5^\circ\text{C}$, т.кип. 990°C , $\rho = 6,2 \text{ г/см}^3$, полупроводник). Пар теллура состоит в основном из молекул Te_2 .

Полоний — серебристо-белый блестящий металл (т.пл. 254°C , т.кип. 962°C , $\rho = 9,4 \text{ г/см}^3$).

Конфигурация внешних электронных оболочек атомов Se, Te, Po в основном состоянии ns^2np^4 , где $n = 4$ (Se), 5 (Te), 6 (Po). Поэтому для этих элементов, как и для серы, возможны степени окисления от -2 до $+6$, 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

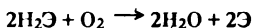


показывает, что сера — более сильный окислитель, чем селен.

Селен, теллур и их соединения очень ядовиты.

5. Соединения. С водородом Se и Te образуют соответственно селеноводород H_2Se , т.пл. -66°C , т.кип. -42°C , и теллуrowодород H_2Te , т.пл. -51°C , т.кип. -2°C . Это очень ядовитые газы с неприятным запахом. Из них H_2Se можно получить прямым синтезом при 400°C , для H_2Te ($\Delta G_f^\circ = -85 \text{ кДж/моль}$) это невозможно. Удобным лабораторным способом получения H_2Se и H_2Te является синтез Al_2Se_3 и Al_2Te_3 (поджиганием в тигле смеси порошкообразных элементарных веществ) и последующий гидролиз этих соединений.

Восстановительная активность водородных соединений в ряду $\text{H}_2\text{S-H}_2\text{Se-H}_2\text{Te}$ увеличивается. В водных растворах H_2Se и H_2Te быстро окисляются кислородом воздуха:



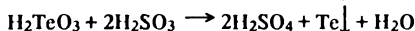
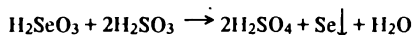
Растворенные в воде H_2Se и H_2Te являются кислотами. Теллуrowодород проявляет более сильные кислотные свойства: для H_2Se $K_1 = 1 \cdot 10^{-4}$, $K_2 = 1 \cdot 10^{-11}$, для H_2Te $K_1 = 2 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 1 \cdot 10^{-5}$. Для H_2Se известны и кислые, и средние соли, для H_2Te — только средние.

Существуют полиселениды и полителлуриды металлов $\text{M}_2^+\text{Э}_n$ ($n = 2 + 6$), но $\text{H}_2\text{Э}_n$ не получены.

При нагревании Se и Te с кислородом образуются диоксиды SeO_2 и TeO_2 . Это кристаллические вещества. В ряду $\text{SO}_2\text{-SeO}_2\text{-TeO}_2\text{-PoO}_2$ 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 — амфотерный, он растворяется не только в растворах щелочей, но и в кислотах с образованием гидроксо- и

оксосолей $\text{Te}_2\text{O}_3(\text{OH})\text{NO}_3$, $\text{Te}_2\text{O}_3(\text{OH})\text{ClO}_4$, $\text{Te}_2\text{O}_3\text{SO}_4$ и др. При взаимодействии SeO_2 и TeO_2 с водой образуются селенистая H_2SeO_3 и теллуристая H_2TeO_3 кислоты. Последняя существует только в разбавленном растворе, из концентрированных растворов выпадает малорастворимый гидрат $\text{TeO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Селенистую и теллуристую кислоты удобно получать окислением Se и Te с помощью конц. HNO_3 . Оксид полония PoO_2 образует амфотерный гидроксид $\text{PoO}(\text{OH})_2$.

В отличие от S^{+4} для соединений Se^{+4} , Te^{+4} окислительные свойства более характерны, чем восстановительные. Так, легко протекают реакции

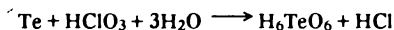
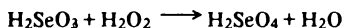


в результате которых выделяются красный и черный осадки селена и теллура.

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 $[\text{Se}(\text{OH})_3]^+(\text{ClO}_4)^-$. 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 $\text{M}_2\text{O} \cdot n\text{XO}_2$, n равно 2 и 4 (Se) и 2, 3, 4, 6 (Te).

Окислением Se^{+4} и Te^{+4} или Se^0 и Te^0 сильными окислителями получают селеновую H_2SeO_4 и теллутовую H_6TeO_6 кислоты:

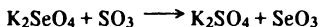


Это кристаллические вещества. Кислота H_2SeO_4 , подобно H_2SO_4 , смешивается с водой в любых соотношениях, H_6TeO_6 ограниченно растворима (25% при 20 °C). Концентрированные растворы H_2SeO_4 вязкие, похожие на H_2SO_4 .

Селеновая кислота H_2SeO_4 по силе ($K_2 = 1 \cdot 10^{-2}$) близка к H_2SO_4 , H_6TeO_6 значительно слабее ($K = 2 \cdot 10^{-8}$). Селенаты похожи на сульфаты, а теллулаты сильно отличаются от них (теллулаты известны как производные H_2TeO_4 , так и H_6TeO_6).

Обе рассматриваемые кислоты – сильные окислители, причем как окислитель H_2SeO_4 сильнее, чем H_6TeO_6 .

Кипячением селената калия с жидким триоксидом серы получают триоксид селена SeO_3 :



При обезвоживании H_6TeO_6 при $\approx 300^\circ\text{C}$ образуется TeO_3 . Триоксид селена SeO_3 – белое кристаллическое вещество, т. пл. 121°C , гигроскопичен, очень сильный окислитель, легко разлагается при 180°C на SeO_2 и O_2 . Интенсивно поглощает воду, превращаясь в H_2SeO_4 . Триоксид теллура TeO_3 мало растворим в воде, растворимость повышается при нагревании.

Соединения с галогенами (SeF_6 , SeF_4 , Se_2Cl_2 , Se_2Br_2 , TeF_6 , TeF_4 , TeCl_2 , TeBr_2 , PoCl_2 , PoCl_4 , PoBr_2 , PoBr_4 и др.) можно получить прямым синтезом. Галогениды SeF_n напоминают галогениды серы; TeF_n ближе по свойствам к солям, чем к галогенангидридам; PoF_n являются солями.

При взаимодействии SeCl_4 с SeO_2 образуется селенилхлорид SeOCl_2 (ж).

6. Применение. Селен и многие селениды и теллуриды (ZnSe , PbSe , CdTe , HgTe , PbTe и др.) используют для изготовления выпрямителей и фотоэлементов, применяют как полупроводники (в термоэлементах, солнечных батареях и др.).

Соединения 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 (912), ZnS (1775), 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°C , NaHS – т. пл. 350°C , $\text{NaHS} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – т. пл. 22°C , $\text{Ca}(\text{HS})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – разл. при 15°C , $\text{Ba}(\text{HS})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – разл. при 50°C .

$w = -2/n$

Полисульфиды. Na_2S_2 (т. пл. 490°C), Na_2S_4 (286), Na_2S_5 (253); K_2S_2 (520), $\text{K}_2\text{S}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, K_2S_3 (292), K_2S_4 (159), $\text{K}_2\text{S}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, K_2S_5 (211), $\text{K}_2\text{S}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 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°C .

$w = +1$

Галогениды. S_2F_2 , т. пл. -133°C , т. кип. -15°C ; S_2Br_2 (ж), т. пл. -40°C . В молекуле S_2F_2 $d(\text{S}-\text{S}) = 186$ пм, $d(\text{S}-\text{F}) = 160$ пм, $\angle\text{FSS}$ 108° ; в молекуле S_2Br_2 $d(\text{S}-\text{Br}) = 224$ пм, $\angle\text{BrSS} = 105^\circ$.

$w = +3$

Нитрид серы S_4N_4 (рис. 3.51) – твердое вещество золотистого цвета, т. пл. 179°C , взрывоопасен.

$w = +4$

Тетрафторид серы SF_4 (рис. 3.52a), т. пл. -121°C , т. кип. -37°C . Фторонитриды. $(\text{NSF})_4$ (рис. 3.52б), т. пл. 153°C с разл., $(\text{NSF})_3$ (рис. 3.53а), т. пл. 74°C , т. кип. 93°C ; NSF , т. пл. -89°C , т. кип. 0°C .

Тионилгалогениды. SOF_2 , т. пл. -129°C , т. кип. -44°C ; SOBr_2 – оранжевый, т. пл. -52°C , т. кип. 138°C с разл.

$w = +5$

Дитионаты. $\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6$, $\text{BaS}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, MnS_2O_6 , $\text{CaS}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, в анионе $d(\text{S}-\text{O}) = 143$ пм, $d(\text{S}-\text{S}) = 215$ пм.

Димер пентафторида серы S_2F_{10} (рис. 3.53), т. пл. -60°C , т. кип. 29°C , $d(\text{S}-\text{S}) = 221$ пм, $d(\text{S}-\text{F}) = 156$ 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°C , т. кип. 1430°C ; K_2SO_4 , т. пл. 1076°C , т. кип. $>2000^\circ\text{C}$; MgSO_4 , разл. при 1155°C ; CaSO_4 , т. пл. 1450°C ; BaSO_4 , т. пл. 1580°C . Анион SO_4^{2-} – тетра., $d(\text{S}-\text{O}) = 148$ пм.

Гидросульфаты. NaHSO_4 , т. пл. 315°C ; $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; KHSO_4 , т. пл. 210°C .

Сульфурилфторид SO_2F_2 , т. пл. -137°C , т. кип. -51°C . Фторсульфоновая кислота HSO_3F , т. пл. -87°C ,

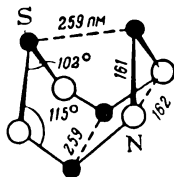


Рис. 3.51. Строение молекулы нитрида серы

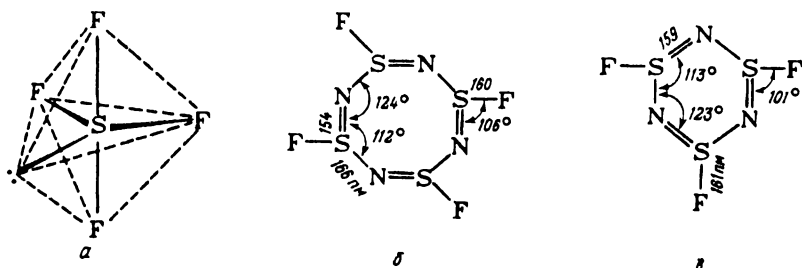


Рис. 3.52. Строение молекул SF₄ (а), (NSF)₄ (б), (NSF)₃ (в)

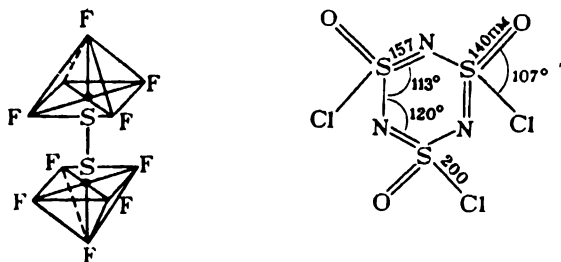


Рис. 3.53. Строение молекулы S₂F₁₀

Рис. 3.54. Строение молекулы (NSOCl)₃

т. кип. 169 °С, в отличие от HSO₃Cl устойчива в водном растворе, очень сильная кислота.

Оксид-тетрафторид серы SOF₄, т. пл. -100 °С, т. кип. -49 °С, молекула — тригональная бипирамида, $d(\text{S}-\text{O}) = 142$ пм, $d(\text{S}-\text{F}) = 155$ пм (аксиальное) и 158 пм (экваториальное), $\angle \text{FSF} = 181^\circ$ (аксиальный) и 123° (экваториальный).

Сульфамид SO₂(NH₂)₂, т. пл. 92 °С, раств. в H₂O. Амидо-сульфоновая кислота HSO₃(NH₂), т. пл. 205 °С, $K = 10^{-1}$.

Галогениды сульфана (NSOF)₃ (рис. 3.54) 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. 138 °С; α-(NSOCl)₃, т. пл. 145 °С; β-(NSOCl)₃, т. пл. 48 °С.

Селен, теллур, полоний

$w = +1$

Галогениды. Se₂Cl₂ — красно-коричневая вязкая жидкость, т. пл. -85 °С, т. кип. 127 °С; Se₂Br₂ — красная вязкая жидкость, т. кип. 225 °С.

α-TeI — в реш. содержатся плоские молекулы Te₄I₄, β-TeI — в реш. цепи атомов:

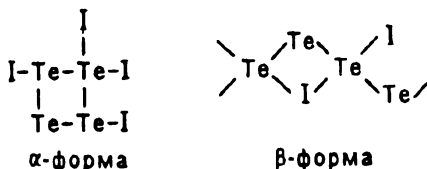
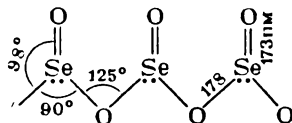


Рис. 3.55. Кристаллическая структура SeO_2



$w = +2$

Селеносульфат натрия Na_2SeSO_3 .

Селено- и теллуруполитионаты*. $\text{M}_2[\text{SeS}_2(\text{SO}_3)_2] \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{NH}_4, \text{Rb}, \text{Ba}/2$), анион содержит цепь $-\text{S}-\text{S}-\text{Se}-\text{S}-\text{S}-$. $\text{M}_2[\text{Se}_2(\text{SO}_3)_2]$; $\text{M}_2[\text{Se}(\text{SO}_3)_2]$; тиоселенат натрия Na_2SSeO_3 , $\text{H}_2\text{SSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{M}_2[\text{SeS}_2(\text{SO}_3)_2] \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{NH}_4, \text{K}, \text{Rb}$);

$\text{K}_2[\text{Se}(\text{SCN})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2[\text{Se}(\text{SeCN})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Дигалогениды. TeCl_2 – зеленый, т. пл. 208°C , т. кип. 328°C ; TeBr_2 – коричневый, т. пл. 280°C , т. кип. 340°C . Молекулы TeF_2 угловые, $d(\text{Te}-\text{F}) = 236 \text{ pm}$ (Cl) и 251 pm (Br), $\angle\text{FTeF} = 72^\circ$ (Cl) и 98° (Br); PoCl_2 – красный, возг. при 196°C ; PoBr_2 (к) – коричневый.

Сульфиды. Se_4S_4 – красный, т. пл. 113°C ; Se_2S_6 – оранжевый, т. пл. 122°C , TeS_7 – молекулы представляют собой циклы $(\text{Te}_n\text{S}_{8-n})$; PoS – черный, не раств. в H_2O , раств. в конц. HCl и $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (р).

Сульфит полония PoSO_3 (к) – красный.

$w = +4$

Диоксид селена SeO_2 (рис. 3.55) – белые гигроскопичные иллы, возг. при 337°C . Селенистая кислота H_2SeO_3 – т. пл. 70°C , в реш. сетка из пирамид ($:\text{SeO}_3$), $d(\text{Se}-\text{O}) = 164 \text{ pm}$, $d(\text{Se}-\text{OH}) = 174 \text{ pm}$. Селениты $\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; Ag_2SeO_3 , $\text{PR} = 10^{-15}$.

Галогениды селенида. SeOF_2 – бесцветный, т. пл. 5°C , т. кип. 125°C , $\mu = 0,95 \cdot 10^{-29} \text{ Кл} \cdot \text{м}$; SeOCl_2 – желтый, т. пл. 11°C , т. кип. 179°C (с разл.), $\mu = 0,87 \cdot 10^{-29} \text{ Кл} \cdot \text{м}$; SeOBr_2 – оранжевый, т. пл. 42°C , т. кип. 217°C (с разл.). Молекулы SeOF_2 пирамидальные, $d(\text{Se}-\text{O}) = 158 \text{ pm}$, $d(\text{Se}-\text{F}) = 173 \text{ pm}$, $\angle\text{OSeF} = 105^\circ$, $\angle\text{FSeF} = 92^\circ$.

Тетрагалогениды селена. SeF_4 , молекула – незавершенная тригон. бипирамида, $d(\text{Se}-\text{F}) = 176 \text{ pm}$ (аксиальное) и 168 pm (экваториальное), $\angle\text{FSeF} = 169^\circ$ и 100° , т. пл. -10°C , т. кип. 108°C , $\mu = 0,59 \cdot 10^{-29} \text{ Кл} \cdot \text{м}$; SeCl_4 – молекула тетр., возг. при 196°C ; SeBr_4 (к) – желтый.

Диоксид теллура TeO_2 , α -форма – реш. рутила, β -форма – искаженная реш. брукита (TiO_2), т. пл. 733°C , т. кип. 1260°C , образует стекловидную фазу.

Теллуристая кислота H_2TeO_3 (к) – мало раств. в H_2O (10^{-5} моль/л), $K_a = 10^{-11}$ теллурит натрия Na_2TeO_3 (к). Полителлуриды: $\text{Na}_2\text{Te}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (к); $\text{Na}_2\text{Te}_3\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{Te}_4\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, образованию полителлуридов благоприятствует понижение pH среды.

Тетрагалогениды теллура. TeF_4 – белый, т. пл. 130°C ; TeCl_4 , т. пл. 224°C , т. кип. 390°C ; TeBr_4 – оранжевый, т. пл. 380°C , т. кип. 421°C ; TeI_4 (к) – серый, разл. при 100°C .

Диоксид полония $\text{PoO}_2 \cdot x$ – реш. CaF_2 , красный, возг. при 885°C . Оксид-гидроксид полония $\text{PoO}(\text{OH})_2$ – светло-желтый, мало раств. в H_2O . Полониты M_2PoO_3 (к); сульфат полония $\text{Po}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

* В данной рубрике указаны родственные соединения, в некоторых из них степень окисления Se и Te можно считать равной +2.

Тетрагалогениды полония. PoCl_4 — желтый, т. пл. 300°C , т. кип. 390°C ; PoBr_4 — красный, т. пл. 360°C , PoI_4 (к) — черный, не раств. в H_2O .

$w = +6$

Триоксид селена, $\alpha\text{-SeO}_3$ — реш. состоит из 8-членных циклов $(\text{SeO}_3)_4$, $d(\text{Se-O}) = 156$ пм (концевое) и 180 пм (мостиковое), $\beta\text{-SeO}_3$ — реш. состоит из цепей групп (SeO_3) ; $\text{SeO}_3(\text{r})$ — молекула треугольная, $d(\text{Se-O}) = 169$ пм.

Селеновая кислота H_2SeO_4 — в реш. гофрированные слои искаженных тетраэдров, $d(\text{Se-O}) = 157 + 165$ пм, т. пл. 62°C , при 70°C разл. на H_2SeO_3 и O_2 ; безводная H_2SeO_4 при нагревании раств. Au, смесь $\text{H}_2\text{SeO}_4 + \text{HCl}$ раств. Pt, образует гидраты с 1, 2, 4 и 6 H_2O . Гидроселенат калия KHSO_4 (к). Селенаты: $\text{Na}_2\text{Se}_2\text{O}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (к); BaSeO_4 (к) не раств. в H_2O . Полиселеновые кислоты: $\text{H}_2\text{Se}_2\text{O}_7$ — т. пл. 19°C ; $\text{H}_4\text{Se}_3\text{O}_{11}$ — т. пл. 25°C (с разл.); $\text{H}_2\text{Se}_3\text{O}_{10}$ — т. пл. 39°C (с разл.).

Оксид-фторид селена SeO_2F_2 — очень реакционноспособный газ, т. пл. -100°C , т. кип. -8°C , гексафторид селена SeF_6 — молекула окт., $d(\text{Se-F}) = 170$ пм, т. пл. -35°C (под давлением), возг. при -46°C .

Триоксид теллура, $\alpha\text{-TeO}_3$ (ам) — желтый, разл. при 400°C на TeO_2 и O_2 , $\beta\text{-TeO}_3$ (к) — серый.

Аллотеллуrowая кислота H_6TeO_4 образуется при нагревании H_6TeO_6 в запаянной трубке, вязкая жидкость, полимер, неограниченно раств. в H_2O , в растворе постепенно превращается в H_6TeO_6 . Теллуrowая кислота H_6TeO_6 — в реш. окт. анионы, $d(\text{Te-O}) = 192$ пм, т. пл. 136°C ; $\text{H}_6\text{TeO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Гидротеллураты. $\text{Na}_2\text{H}_4\text{TeO}_6$ (к), $\text{K}_2\text{H}_4\text{TeO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (к). Теллураты: M_6TeO_6 (M — Li, Na, Ag, Hg/2); Ag_6TeO_6 и Hg_3TeO_6 не раств. в H_2O .

Гексафторид теллура TeF_6 — молекула окт., $d(\text{Te-F}) = 182$ пм, т. пл. -38°C (под давлением), возг. при -39°C , гидролизуеться.

7.7. ПОДГРУППА VIIA (ВОДОРОД, ФТОР, ХЛОР, БРОМ, ИОД, АСТАТ)

7.7.1. Водород

Водород занимает особое положение в периодической системе элементов Д. И. Менделеева. Его условно размещают в IA или VIIA подгруппе, поскольку он проявляет сходство и с щелочными металлами, и с галогенами. Рассмотрение свойств водорода в данном разделе обусловлено тем, что общее число признаков, объединяющих его с галогенами, больше (см. ниже).

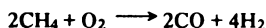
1. Характерные степени окисления. Принято считать, что в соединениях с более электроотрицательными элементами водород имеет степень окисления +1; в гидридах активных металлов содержатся катионы H^- .

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 и в виде молекул H_2 , он содержится в ничтожном количестве в верхних слоях атмосферы. Немного водорода входит в состав вулканических и природных газов.

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. В промышленности водород получают, главным образом, из природного метана. При нагревании (обычно в присутствии катализатора)

смеси природного газа, воздуха и водяного пара происходят реакции



Указанные процессы называют паровой конверсией и кислородной конверсией метана. Далее каталитически окисляют CO водяным паром (конверсия оксида углерода):



Катализатором служит оксид железа Fe_2O_3 с активирующими добавками (Cr_2O_3 , Al_2O_3 , K_2O и др.). Диоксид углерода удаляют промывкой газовой смеси водой под давлением и окончательно поглощением растворами щелочей.

Помимо метана для получения H_2 конверсией используют генераторный ($\text{CO} + \text{N}_2$) и водяной ($\text{CO} + \text{H}_2$) газы. Водород высокой чистоты получают электролизом воды (см. разд. 7.6.1).

В лаборатории водород поставляют с производства в стальных баллонах. 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 водород немного загрязнен AsH_3 и другими газами. Очень чистый водород можно получить в лаборатории электролизом раствора KOH .

4. Свойства. В свободном состоянии водород существует в виде простого вещества H_2 (возможно получение атомного водорода, см. ниже). В соответствии с электронной конфигурацией атома водорода $1s^1$ для него возможен сдвиг его электрона к более электроотрицательному атому и, наоборот, смещение электрона другого атома к атому водорода (стремление образовать замкнутую оболочку $1s^2$). Таким образом, для водорода возможны степени окисления -1 , 0 , $+1$, т. е. он может вести себя аналогично и элементам подгруппы IA, и элементам подгруппы VIIA. С щелочными элементами его объединяет сходство атомного спектра, тенденция к образованию в растворе ионов H^+ (отсюда восстановительная активность, в частности, способность 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 молекул простого вещества, ковалентность связи в молекуле H_2 , наличие в большинстве соеди-

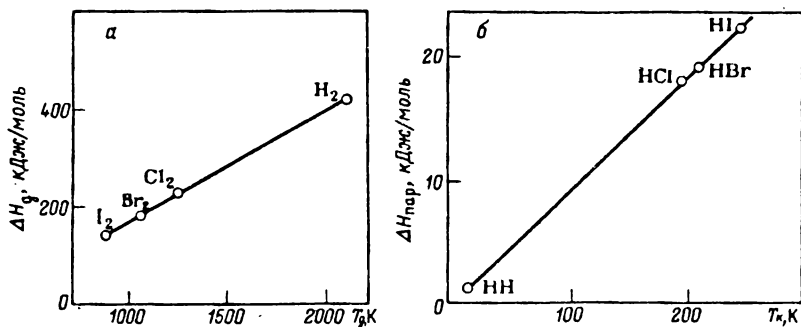


Рис. 3.56. Взаимосвязь между температурами и теплотами диссоциации газообразных простых веществ H_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 (а) и между температурами кипения и теплотами парообразования жидких соединений H_2 , HCl , HBr , HI (б)

нений полярных связей, например, HCl в отличие от NaCl неэлектропроводен (как в газообразном, так и в жидком и твердом состояниях), близость значений энергий ионизации. К перечисленным признакам можно прибавить и другие, в частности, сходство гидридов с галогенидами, а также закономерное изменение свойств в ряду водород-галогены (рис. 3.56). Можно привести много других аналогичных примеров линейной взаимосвязи свойств в ряду $\text{H}_2\text{--}\text{Г}_2$. 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 элементов 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.

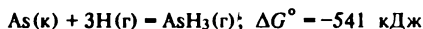
Водород — бесцветный газ, без вкуса и запаха, т. пл. -259°C , т. кип. -253°C . Мало растворим в воде (0,02 об. ч. H_2 на 1 об. ч. H_2O при 0°C). Плотность твердого водорода равна $0,08\text{ г/см}^3$, это самое легкое твердое вещество. Смесь водорода с кислородом (гремучий газ) весьма опасна, при поджигании она взрывает с большой силой.

Молекулы H_2 — наиболее легкие, и при одной и той же температуре их средняя скорость движения выше, чем молекул других газов. Поэтому водород является наименее вязким, наиболее теплопроводным и легко диффундирующим газом.

Характерной особенностью водорода является способность растворяться в металлах, особенно в 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 водорода, подобно валентным электронам металла, делокализованы).

При действии на H_2 при пониженном давлении тлеющего 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 в виде кинетической энергии третьему атому, который уходит из сферы реакции. Поэтому атомы H обычно претерпевают миллионы столкновений прежде, чем прореагируют.

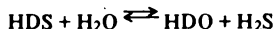
Атомный водород проявляет большую химическую активность. При обычных условиях он соединяется с N_2 , S , P , As , например:



Для водорода известны три изотопа ^1H , ^2H и ^3H . Им даны специальные названия и обозначения: ^1H — протий H , ^2H — дейтерий D , ^3H — тритий T . Первые два изотопа 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 водорододе 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 накапливается D_2O .

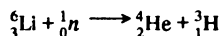
В настоящее время дейтерий получают ректификацией жидкого водорода и по так называемому двухтемпературному сероводородному методу, в основе которого лежит реакция изотопного обмена



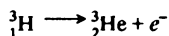
константа равновесия которой при 30 и 120 °С равна соответственно 2,31 и 1,86.

Тяжелая вода D₂O по физико-химическим свойствам отличается от H₂O: т. пл. 3,82 °С, т. кип. 101,42 °С, плотность 1,1050 г/см³ (20 °С). Заметно различаются также энтальпия растворения солей в H₂O и D₂O, константа диссоциации кислот и другие характеристики растворов.

Тритий синтезируют, действуя на литий нейтронами, получаемыми в атомном реакторе:



Тритий радиоактивен, подвергается β-распаду:



Период полураспада трития составляет 12,5 лет.

Для водорода характерен особый вид аллотропии (орто- и пара-формы), связанный с различной ориентацией ядерных спинов в молекуле H₂. 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 собой 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 параводорода.

Квантово-механическим расчетом показано, что при очень высоком давлении водород должен переходить в металлическое состояние, это предсказание несколько десятилетий не имело экспериментального подтверждения. Возможность такого перехода была доказана получением металлической формы водорода при давлении ≈250 ГПа.

5. Соединения. Реакции с водородом и образующиеся соединения рассматриваются при описании каждого элемента, поэтому здесь дан только краткий обзор соединений водорода.

Соединения водорода с металлами и неметаллами могут быть подразделены на три большие группы: солеподобные гидриды активных металлов (LiH, CaH₂ и др.), ковалентные водородные соединения *p*-элементов (B₂H₆, CH₄, NH₃, H₂O, 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 к твердым растворам (например, гидрид титана состава TiH_{1,607+2,00}). Известны также соединения, занимающие промежуточное положение между указанными тремя группами.

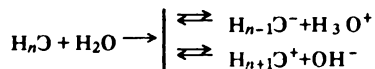
Гидриды щелочных и щелочноземельных металлов – это твердые соединения, связь в которых близка к ионной. Летучие водородные соединения бора и элементов подгрупп IVА – VIIА газообразны; в них связь близка к ковалентной. Многие гидриды элементов II и III групп (Be, Mg, Al) образуют за счет водородных связей полимеры: (MgH₂)_n, (InH₃)_n.

Известны и комплексные гидриды, например Li[BH₄], Al[BH₄]₃. Они могут быть получены взаимодействием простых гидридов.

Рассматривая водородные соединения *p*-элементов, можно сделать следующее обобщение: в пределах каждой подгруппы элементов прочность водородных соединений обычно уменьшается; в пределах каждого периода их прочность и кислотность возрастают. Эти выводы соответствуют закономерностям

изменения электроотрицательности соответствующих элементов и радиуса их атомов (ионов) в пределах групп и периодов.

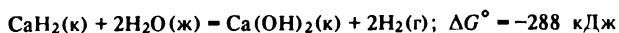
Кислотно-основные свойства водородных соединений *p*-элементов в водном растворе определяются тем, какое из направлений ионизации преобладает



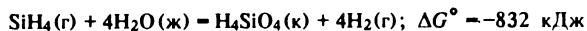
Так, для HCl имеет место кислотная ионизация: взаимодействие протона с O^{2-} сильнее, чем с Cl^- , поэтому молекулы H_2O оттягивают H^+ от молекулы HCl. Наоборот, молекула NH_3 может отнять протон у молекулы H_2O и превратиться в NH_4^+ . Чем менее прочно удерживает молекула H_nE частицы H, тем труднее присоединить ей дополнительный протон. Поэтому, например, основаниями являются NH_3 по отношению к H_2O и 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 шесть типов.

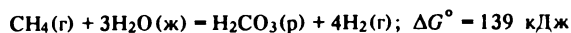
1. Солеобразные гидриды, они отличаются высокой прочностью (для CaH_2 $\Delta G_f^\circ = -136$ кДж/моль). Это кристаллические соединения, содержащие легкополяризуемые анионы H^- , отличающиеся высокой активностью (сказывается небольшое сродство атома водорода к электрону). Они быстро взаимодействуют с водой:



2. Водородные соединения элементов подгруппы бора и некоторые другие, медленно реагирующие с водой:



3. Водородные соединения C, Ge, Sn, P, As, Sb, не реагирующие с водой:



(сказывается электроположительность H в CH_4 и в H_2O).

4. Водородное соединение азота — аммиак NH_3 ; взаимодействие с H_2O протекает незначительно, так как знаки эффективных зарядов H в NH_3 и H_2O совпадают.

5. Водородные соединения элементов подгруппы серы, в водном растворе они являются слабыми кислотами.

6. Водородные соединения элементов подгруппы хлора, в водном растворе они являются сильными кислотами.

6. Применение. Водород в больших количествах применяется в химической промышленности (синтез аммиака, метанола 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.

Использование водорода имеет большие перспективы. Водород может слу-

жить 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. Разрабатываются различные варианты «водородной энергетики», которая должна получить широкое развитие в будущем. Может быть значительно расширено применение водорода как восстановителя в металлургии.

7.7.2. Фтор

1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения. Фтор – наиболее электроотрицательный элемент, во всех соединениях он проявляет степень окисления -1 . Наибольшее значение имеют его соединения: фтороводород HF и фториды $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$, CaF_2 , NaF , KF , KHF_2 , $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$, UF_6 .

2. Природные ресурсы. Содержание фтора в земной коре составляет $6,0 \cdot 10^{-2}\%$. В свободном состоянии он не встречается. Важнейшими минералами, содержащими фтор, являются флюорит (плавиковый шпат) CaF_2 и фторапатит $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$.

3. Получение. Фтор получают электролизом расплава $\text{KF} \cdot \text{HF}$ (при 250°C) или $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$ (при 100°C). Процесс проводят в медных или стальных электролизерах, катоды – медные или стальные, аноды – угольные (эти материалы не разрушаются фтором при температуре электролиза).

Аппараты и коммуникации для работы со фтором обычно изготавливают из меди или никеля. Никель – наиболее стойкий по отношению к фтору металл (он покрывается очень прочной пленкой фторида, предотвращающей дальнейшее взаимодействие).

4. Свойства. Фтор – светло-желтый газ с резким, очень неприятным запахом, т. пл. -219°C , т. кип. -183°C . 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: $1s^2 2s^2 2p^5$.

Атом фтора не имеет свободных d -орбиталей. Поэтому он образует только одну ковалентную связь.

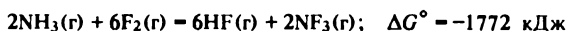
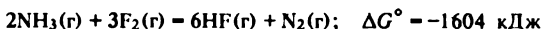
Все соединения фтора, в том числе кислородные, содержат F^- . Катион F^+ существовать не может: значение первой энергии ионизации атома фтора (1735 кДж/моль) меньше лишь, чем у атомов гелия и неона. Это означает, что если получить катион F^+ (химическим путем это неосуществимо, так как фтор наиболее электроотрицательный элемент), то при столкновении с любой частицей, кроме атомов He или Ne , он превратится в атом F .

Исключительная химическая активность фтора обусловлена, с одной стороны, большой прочностью образуемых им связей с атомами других элементов, так, энергия связи $E(\text{H-F}) = 566$, $E(\text{Si-F}) = 582$ кДж/моль, с другой стороны, низкой энергией связи в молекуле F_2 , $E(\text{F-F}) = 151$ кДж/моль (ср. для Cl_2 $E = 238$ кДж/моль). Большая энергия связей O-F является следствием высокой электроотрицательности фтора и малого размера его атома. Низкое значение энергии связи F-F в молекуле F_2 , по-видимому, объясняется сильным отталкиванием электронных пар, находящихся на π -орбиталях, что обусловлено малой длиной связи F-F .

Благодаря малой энергии связи молекулы фтора легко диссоциируют на атомы и энергия активации реакций с элементарным фтором обычно невелика, поэтому процессы с участием F_2 протекают очень быстро. Известно много прочных фторидных комплексов ($[\text{BF}_4]^-$, $[\text{SiF}_6]^{2-}$, $[\text{AlF}_6]^{3-}$ и др.). Большое значение ΔG_f° обуславливает малую реакционную способность координационно насыщенных соединений фтора (SF_6 , CF_4 , перфторалканы и др.).

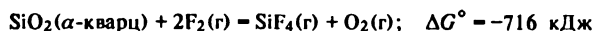
Фтор – сильнейший окислитель. Он энергично реагирует со всеми простыми веществами (за исключением O_2 , N_2 , He , Ne , Ar) с образованием фторидов. Криптон взаимодействует с фтором под действием электрического разряда. Ксенон горит в атмосфере фтора ярким пламенем, при этом образуется XeF_4 и другие фториды 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.

Реакции со фтором водородсодержащих веществ (H_2O , H_2 , NH_3 , B_2H_6 , SiH_4 , AlH_3 и т. д.) сопровождаются образованием фтороводорода HF (сказывается большое значение энергии связи $H-F$):



Первая реакция протекает при высоких температурах ($\Delta S > 0$), вторая – при более низких температурах ($\Delta S < 0$).

Большой энергией связи $F-Si$ обусловлена возможность процесса:



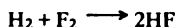
Катализатором этой реакции является H_2O ; с совершенно сухим кварцем (или стеклом) фтор не взаимодействует.

С водой фтор взаимодействует очень энергично. Реакция в основном протекает по уравнению

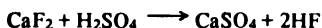


Кроме кислорода образуются также озон и дифторид кислорода OF_2 .

5. Соединения. Фтор со взрывом взаимодействует с водородом даже при низких температурах и (в отличие от хлора) в темноте с образованием фтороводорода:

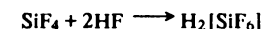
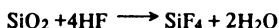


В промышленности фтороводород получают по реакции:



Фтороводород HF – бесцветный газ, т. пл. $-83^\circ C$, т. кип. $19,5^\circ C$. Очень ядовит. Опасность работы с HF усугубляется тем, что он имеет сравнительно слабый и не такой резкий, как у HCl , запах. Попадание жидкого HF на кожу вызывает тяжелейшее поражение, так как жидкий HF растворяет белки и проникает глубоко внутрь тканей.

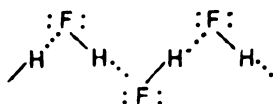
Фтороводород и его водные растворы (фтороводородная кислота, или плавиковая кислота – техническое название) разрушают кварц и стекло:



Поэтому их хранят в полиэтиленовой посуде.

Фтороводород в жидком и газообразном состояниях значительно ассоциирован вследствие образования сильных водородных связей (см. разд. 2.8). Энергия водородных связей $FH \cdots FH$ составляет ≈ 42 кДж/моль, средняя степень полимеризации в газовой фазе (при температуре кипения) ≈ 4 .

В кристаллическом состоянии HF имеет цепеобразную структуру:

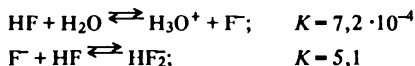


$\angle HFN = 120^\circ$, $d(F-H) = 100$ пм, $d(F \cdots H) = 155$ пм. Аналогичные зигзаго-

образные цепи ($\angle \text{HFN} = 140^\circ$) имеют и полимеры HF, существующие в газовой фазе.

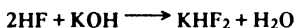
Жидкий HF – сильный ионизирующий растворитель; растворенные в нем электролиты, за исключением хлорной кислоты HClO_4 , являются основаниями (см. разд. 6.6). С водой HF смешивается в любых соотношениях. Раствор, содержащий 35,4% HF, является азеотропной смесью.

В разбавленных водных растворах HF устанавливаются равновесия:



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 $(\text{F} \cdots \text{H}-\text{F})^-$.

При нейтрализации HF гидроксидом калия происходит реакция, в результате которой получается дифторид калия $\text{KHF}_2 (\text{KF} \cdot \text{HF})$:

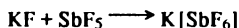


Известны также другие соединения KF с HF (рис. 3.57), а также $\text{NaF} \cdot \text{HF}$ и $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$. При действии щелочи на KHF_2 образуется фторид:

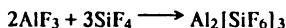
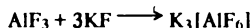


Соли HF – фториды – получают, действуя HF на оксиды металлов или гидроксиды, а также синтезом из фтора и соответствующих элементарных веществ. Большинство фторидов мало растворимо в воде. Хорошо растворимы в воде фториды Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Ag^+ , Sn^{+2} и Hg^{+2} . Фториды, содержащие элементы в высоких степенях окисления, обычно сильно гидролизуются.

Подобно оксидам, фториды иногда подразделяют на основные, кислотные и амфотерные. К кислотным фторидам относятся фториды элементов подгрупп IVА–VIIА периодической системы. Они реагируют с основными фторидами с образованием комплексных соединений, в которых катион – элемент основного фторида, а элемент кислотного фторида входит в состав комплексного аниона $[\text{OF}_6]^{4-}$:



Амфотерные фториды, например AlF_3 , взаимодействуют как с основными, так и с кислотными фторидами также с образованием комплексных фторидов:



Известно несколько соединений фтора с кислородом. Устойчивым при комнатной температуре является только дифторид кислорода OF_2 . Он образуется (наряду с кислородом и озоном) при взаимодействии фтора с водой. Обычно для получения OF_2 обрабатывают фтором разбавленный раствор NaOH :

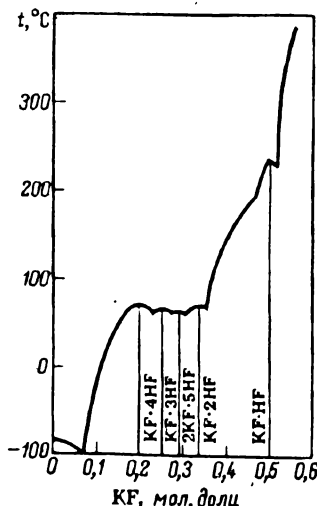
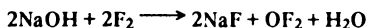
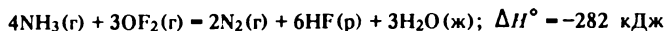
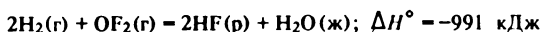


Рис. 3.57. Фрагмент диаграммы состояния системы HF–KF

Дифторид кислорода OF_2 — светло-желтый газ (в жидком состоянии желтый), т. пл. -224°C , т. кип. -145°C . В воде мало растворим и не реагирует с ней. 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, $\angle\text{FOF} = 103^\circ$, $d(\text{F}-\text{O}) = 141$ пм. Это очень сильный окислитель (за счет O^{+2}):



Соединения фтора с другими галогенами и с благородными газами рассмотрены в следующих разделах.

6. Применение. Фтор используют для фторирования органических соединений, синтеза различных хладагентов (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.

Фтороводородная кислота применяется для травления стекла и удаления песка с металлического литя, для разложения силикатов в химическом анализе, в атомной технике для производства UF_4 , из которого далее получают металлический уран и UF_6 (используемый для выделения изотопа ^{235}U), а также для получения различных фторидов в технологии редких элементов (Nb, Ta и др.).

Фтор (а также смесь $\text{F}_2 + \text{O}_2$) и его соединения OF_2 , ClF_3 , BrF_5 , FClO_3 и другие служат окислителями ракетных топлив.

Различные фторсодержащие соединения применяют как средства химической борьбы с вредителями сельского хозяйства.

Трифторид бора 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 $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$, используемый в производстве алюминия.

7.7.3. Хлор, бром, иод, астат

1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения. Для хлора характерны следующие степени окисления: -1 (хлороводород HCl и хлориды NaCl , KCl и многие др.); $+1$ (гипохлорит натрия NaClO , хлорная известь CaOCl_2); $+5$ (хлорат калия KClO_3); $+7$ (хлорная кислота HClO_4 и перхлораты KClO_4 , NaClO_4 , NH_4ClO_4 и др.).

Бром проявляет характерные степени окисления -1 (бромоводород HBr и бромиды, в частности, NaBr , KBr); $+5$ (бромат калия KBrO_3).

Для иода характерны степени окисления: -1 (иодоводород HI и иодиды, в частности, KI , $\text{KI} \cdot \text{I}_2$); $+5$ (иодат калия KIO_3 , иодноватый ангидрид I_2O_5); $+7$ [иодная кислота H_5IO_6 , ортопериодат бария $\text{Ba}_5(\text{IO}_6)_2$, метапериодаты натрия и калия NaIO_4 , KIO_4].

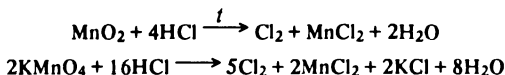
2. Природные ресурсы. Содержание в земной коре составляет $\text{Cl } 1,7 \cdot 10^{-2}\%$, $\text{Br } 1,6 \cdot 10^{-4}\%$, $\text{I } 4 \cdot 10^{-4}\%$. Хотя указанное содержание галогенов незначительно, их не причисляют к редким элементам, так как в большей концентрации эти элементы находятся в воде морей и океанов.

Хлор входит в состав многих минералов, важнейшие из них галит (каменная соль) NaCl , сильвин KCl , карналлит $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Содержание хлора в океанской воде составляет 1,93%.

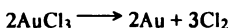
Соединения иода и брома также растворены в морской воде, но в меньших количествах. Иод содержится в некоторых водорослях, в частности, в ламинарии («морская капуста»), из золы которых иногда получают I_2 . Промышленным источником брома и иода в нашей стране служат воды ряда соленых озер и нефтеносных скважин.

Хлор и иод — жизненно важные элементы для всех организмов. Хлорид натрия содержится в плазме крови, состав которой близок к составу морской воды, что, видимо, связано с происхождением наземных животных от морских; хлороводород — составная часть желудочного сока, иод необходим для нормального функционирования щитовидной железы и других органов.

3. Получение. В промышленности хлор получают электролизом водного раствора хлорида натрия (см. разд. 7.1). В лаборатории хлор поставляется с производства в баллонах. Небольшие количества хлора удобно получать по реакции конц. HCl с оксидом марганца MnO_2 или с перманганатом калия KMnO_4 :



Особо чистый хлор получают нагреванием хлорида золота:



Из образовавшегося золота можно снова получить AuCl_3 действием хлора при низкой температуре. Таким образом, взятое для получения чистого хлора золото можно использовать много раз.

Как уже указывалось, бром получают из природных вод. Для этого сначала из воды выделяют NaCl (75%), затем ее обрабатывают хлором, который вытесняет Br_2 из растворенных в воде бромидов. Бром выдувают потоком воздуха и поглощают железными стружками или другими поглотителями, в частности, растворами SO_2 , NaOH , Ca(OH)_2 , Na_2CO_3 . Так, при использовании Na_2CO_3 образуется смесь NaBrO_3 и NaBr ; при подкислении этой смеси разб. H_2SO_4 выделяется Br_2 , который затем очищают.

Иод получают из содержащегося в природной воде иодида натрия 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. Рассматриваемые элементы образуют простые вещества Cl_2 , Br_2 , I_2 . Молекулярный хлор Cl_2 — зеленовато-желтый газ с резким запахом, т. пл. -101°C , т. кип. -34°C . Ядовит. Жидкий хлор имеет желтую окраску. Бром Br_2 — красно-бурая тяжелая жидкость, $\rho = 3,10 \text{ г/см}^3$, т. пл. -7°C , т. кип. 60°C ; пар брома имеет красную окраску. Иод — черные, металлически блестящие кристаллы, $\rho = 4,94 \text{ г/см}^3$, т. пл. 114°C , т. кип. 184°C , пар иода имеет фиолетовую окраску. Вдыхание паров иода и особенно брома разрушающе действует на дыхательные пути и поэтому очень опасно.

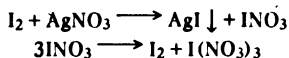
Галогены хорошо растворимы в органических растворителях. С крахмалом иод дает соединение включения ярко-синего цвета; его образование является аналитической реакцией на I_2 .

Строение внешнего электронного слоя атомов хлора, брома и иода ns^2np^5 . Внешние электронные оболочки атомов хлора, брома и иода имеют свободные d -орбитали, поэтому для всех рассматриваемых элементов возможен переход атомов в возбужденные состояния, отвечающие степеням окисления > 0 ; этим они отличаются от фтора. Если для фтора единственной ненулевой степенью окисления является -1 , то для остальных галогенов она лишь наиболее устойчива.

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).

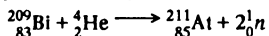
Для галогенов характерны окислительно-восстановительные реакции, иногда называемые «вытеснением» одного галогена другим из соединений. При этом свободный галоген вытесняет галоген с большей атомной массой из его соединений с водородом или металлом (содержащих Г^-).

Иод в небольшой степени проявляет свойства, характерные для металлов. Например, в среде безводного этилового спирта может быть получен разлагающийся ниже 0°C нитрат иода $\text{I}(\text{NO}_3)_3$:



Известны несколько более стойких аналогичных соединений $\text{I}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{I}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, $\text{I}(\text{ClO}_4)_3$, 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 иодида, содержащих ионы $(\text{IO})_n^{n+}$.

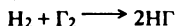
Последний элемент подгруппы VIIA — астат. At — радиоактивный элемент. Наиболее устойчивый его изотоп ^{210}At имеет период полураспада 8,3 ч (название «астат» означает «неустойчивый»). В земной коре его содержится ничтожно мало. Получают его искусственным путем с помощью ядерных реакций, в частности, бомбардировкой висмута α -частицами в циклотроне:



При плавлении облученного Bi астат улетучивается и может быть собран в охлаждаемом приемнике.

Свойства астага изучаются методами радиохимии. Его т. пл. 244°C , т. кип. 309°C ; растворяется в органических растворителях. В химическом отношении астат — аналог иода.

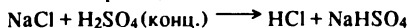
5. Соединения. Хлор, бром, иод непосредственно взаимодействуют с водородом, образуя галогеноводороды:



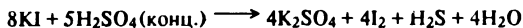
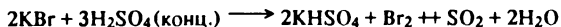
Хлор реагирует с водородом бурно, со взрывом, но для развития реакции необходимо ее инициирование (нагревание или освещение), что связано с ее цепным механизмом (см. разд. 5.5). Взаимодействие водорода с Br_2 и I_2 , по-видимому, также включает цепные процессы. Реакция с бромом протекает медленно, а с иодом идет лишь при нагревании и не доходит до конца — в системе устанавливается равновесие. Этой закономерности соответствует и изменение ΔG° в ряду $\text{HCl}-\text{HBr}-\text{HI}$, эта величина равна соответственно -95 , -51 и 2 кДж/моль.

В ряду $\text{HCl}-\text{HBr}-\text{HI}$ в соответствии с увеличением ковалентности связи (уменьшением эффективных зарядов) снижается дипольный момент молекулы (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 молекулы HCl , HBr , HI , в отличие от HF , не ассоциированы.

Хлороводород получают в промышленности непосредственным синтезом из простых веществ, а также по реакции

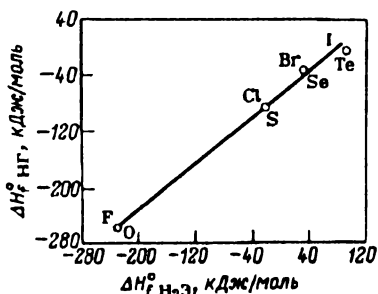


(При сильном нагревании NaHSO_4 взаимодействует с NaCl с образованием средней соли и HCl). Получить по аналогичным реакциям чистые HBr и HI невозможно, так как помимо обменных реакций протекают окислительно-восстановительные процессы:

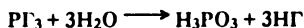


Образующаяся во второй реакции вода разбавляет H_2SO_4 , в результате начинает выделяться S и SO_2 .

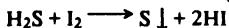
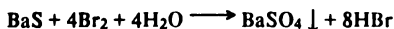
Рис. 3.58. Взаимосвязь между стандартными теплотами образования водородных соединений галогенов и элементов подгруппы VIA



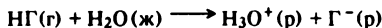
Бромоводород и иодоводород обычно получают гидролизом бромидов и йодида фосфора:



Чтобы специально не синтезировать галогенид фосфора, этот процесс можно провести следующим образом: постепенно добавлять бром к залитому водой красному фосфору или приливать суспензию фосфора в смоченный водой иод. Растворы HBr и HI можно получать также с помощью следующих окислительно-восстановительных реакций:



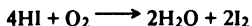
Галогеноводороды хлора, брома, иода при обычных условиях – газы. Хорошо растворимы в воде, при растворении протекают процессы



Процесс растворения сильно экзотермичный. С водой HCl, HBr и HI образуют азеотропные смеси, которые содержат соответственно 20,24; 48; 57% HX.

Водные растворы рассматриваемых галогеноводородов представляют собой сильные кислоты; это хлороводородная кислота HCl (техническое название – соляная кислота), бромоводородная кислота HBr и иодоводородная кислота HI. Их соли – хлориды, бромиды, йодиды – обычно хорошо растворимы в воде; мало растворимы все AgX (кроме AgF), все PbX₂, Hg₂Cl₂, BiI₃.

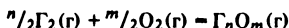
Все галогеноводороды – восстановители (за счет X^-). Восстановительная способность в ряду HCl–HBr–HI увеличивается. Иодоводород является сильным восстановителем и используется как восстановитель во многих органических синтезах. Восстановительные свойства HI проявляются и в том, что его раствор вследствие постепенного окисления HI кислородом воздуха и выделения иода принимает бурую окраску:



Аналогичный процесс более медленно протекает в водном растворе HBr.

Наблюдается параллелизм изменения ΔH_f^0 с ростом молекулярной массы в рядах водородных соединений галогенов и элементов подгруппы VIA (рис. 3.58).

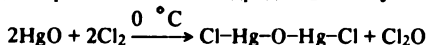
Галогены непосредственно не взаимодействуют с кислородом. Это обусловлено небольшой энергией связи $\text{X}-\text{O}$ и невозможностью использовать высокие температуры для осуществления реакций



так как для них $\Delta S^0 > 0$.

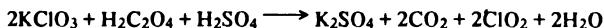
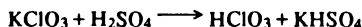
При 25 °C сравнительно стабильны следующие кислородные соединения галогенов: Cl₂O, ClO₂, Cl₂O₆, Cl₂O₇, I₂O₅.

Оксид хлора (I), хлорноватистый ангидрид Cl₂O получается по реакции:



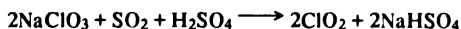
Cl_2O – темно-желтый газ с резким запахом, т. пл. -116°C , т. кип. 2°C . Ядовит и может взрываться. При комнатной температуре медленно распадается на ClO_2 и Cl_2 . Молекула Cl_2O имеет угловую форму, $\angle\text{ClOCl} = 111^\circ$, $d(\text{O}-\text{Cl}) = 170$ пм, $\mu = 0,3 \cdot 10^{-29}$ Кл·м. При растворении Cl_2O в воде образуется хлорноватистая кислота HOCl .

Оксид хлора(IV), диоксид хлора ClO_2 получают из хлората калия KClO_3 :

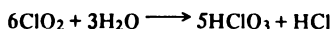


шавелевая
кислота

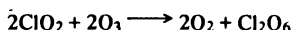
Первый метод основан на образовании неустойчивой хлорноватой кислоты HClO_3 , которая разлагается с выделением ClO_2 (реакция диспропорционирования). Во втором методе используется мягкий восстановитель $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (более энергичный реагент приводит к более глубокому восстановлению Cl^{+5}). В промышленности ClO_2 получают по реакции:



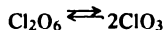
ClO_2 – бурый газ с резким запахом, т. кип. 11°C , т. пл. -59°C . Ядовит и может взрываться. Молекула ClO_2 угловая, $\angle\text{OClO} = 117^\circ$, $d(\text{Cl}-\text{O}) = 149$ пм, $\mu = 0,59 \cdot 10^{-29}$ Кл·м. Она содержит нечетное число электронов и поэтому парамагнитна. Диоксид хлора – энергичный окислитель. Взаимодействует с водой (на свету медленно) и со щелочью (быстро), при этом происходит процесс диспропорционирования:



Оксид хлора(VI) Cl_2O_6 получают окислением озоном ClO_2 :



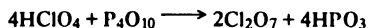
В отличие от оксидов Cl_2O и ClO_2 , это вещество при комнатной температуре представляет собой вязкую темно-красную жидкость. Т. пл. $3,5^\circ\text{C}$, уже при этой температуре постепенно разлагается на ClO_2 и O_2 . В газовой фазе происходит распад



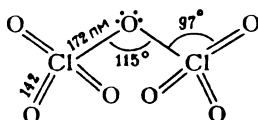
Оксид Cl_2O_6 взаимодействует с водой и щелочами в растворе, при этом протекает реакция диспропорционирования



Оксид хлора(VII), хлорный ангидрид Cl_2O_7 получают путем обезвоживания хлорной кислоты HClO_4 :

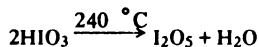


Cl_2O_7 – маслянистая жидкость, т. пл. -90°C , т. кип. 83°C ; имеет следующее строение:

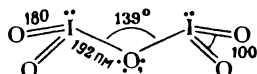


Взрывается при нагревании до 120°C , но более стабилен, чем другие оксиды хлора. При растворении Cl_2O_7 в воде образуется хлорная кислота HClO_4 .

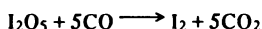
Оксид иода(V), иодноватый ангидрид I_2O_5 получают осторожным нагреванием иодноватой кислоты:



I_2O_5 – бесцветное кристаллическое соединение, строение молекулы таково:



При растворении I_2O_5 в воде образуется иодноватая кислота 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 $300^\circ C$. Это окислитель средней силы:

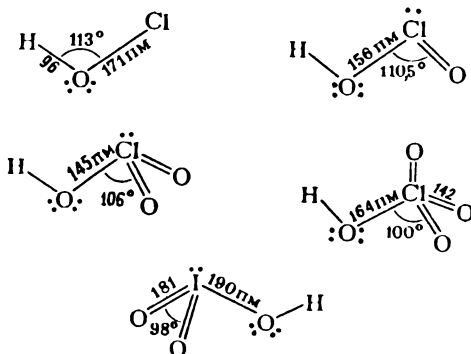


Данную реакцию применяют для количественного определения монооксида углерода (титруют выделившийся иод).

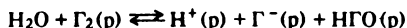
Известны следующие кислородсодержащие кислоты галогенов со степенью окисления Г от +1 до +7:

+1	$HClO$ хлорноватистая соли – гипохлориты	$HBrO$ бромноватистая соли – гипобромиты	HIO иодноватистая соли – гипоиодиты
+3	$HClO_2$ хлористая соли – хлориты		
+5	$HClO_3$ хлорноватая соли – хлораты	$HBrO_3$ бромноватая соли – броматы	HIO_3 иодноватая соли – иодаты
+7	$HClO_4$ хлорная соли – перхлораты	$HBrO_4$ бромная соли – перброматы	H_5IO_6 иодная соли – периодаты

Строение молекул $HClO$, $HClO_2$, $HClO_3$, $HClO_4$ и HIO_3 представлены ниже.



При растворении галогенов в воде происходит реакция

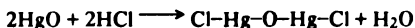


При комнатной температуре в насыщенном водном растворе Cl_2 70% хлора находится в виде Cl_2 , для иода равновесие почти полностью смещено влево. Константы равновесия данных реакций для хлора, брома и иода равны соответственно $4,2 \cdot 10^{-4}$, $7,2 \cdot 10^{-9}$ и $2,0 \cdot 10^{-13}$. При добавлении щелочи равновесие сдвигается вправо. При действии хлора, брома и иода на холодные растворы щелочей протекают реакции, в результате которых получается смесь галогенида и соли НГО:



Эти реакции используются в промышленности для получения жавелевой воды (раствор KOH , насыщенный хлором, содержит KCl и KClO) и для приготовления хлорной (белильной) извести [смесь $\text{Ca}(\text{ClO})_2$, CaCl_2 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$; условно формулу хлорной извести записывают как CaOCl_2].

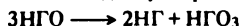
Кислоты НГО в свободном виде нестойки, очень быстро разлагаются, сравнительно устойчивы они лишь в разбавленных водных растворах. Наиболее стабильна HClO . Раствор HClO получают, удаляя HCl из равновесной смеси HClO и HCl . Это можно осуществить добавлением в смесь CaCO_3 и последующей отгонкой раствора HClO при пониженном давлении; HCl можно связать также с помощью HgO (в избытке):



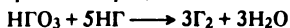
Являясь очень слабой кислотой, HClO практически не реагирует с CaCO_3 и HgO . При выделении из раствора HClO разлагается на Cl_2O и H_2O . Растворы HClO и гипохлоритов имеют желто-зеленую окраску, похожую на цвет газообразного хлора, и резкий запах.

НГО – слабые кислоты, в ряду HClO-HBrO-HIO их сила уменьшается: $K_{\text{HClO}} = 3,4 \cdot 10^{-8}$, $K_{\text{HBrO}} = 2 \cdot 10^{-9}$, $K_{\text{HIO}} = 1 \cdot 10^{-11}$. Кислота HIO диссоциирует и по типу основания, причем основные свойства ($K_b = 3 \cdot 10^{-10}$) выражены сильнее, чем кислотные.

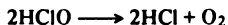
В водном растворе кислоты НГО диспропорционируют



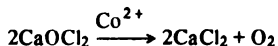
Эта реакция идет очень медленно с участием HClO и быстро для HBrO и HIO . Далее происходит вторичный процесс



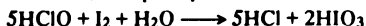
В растворе HClO разлагается под действием света:



Аналогичная реакция происходит при каталитическом разложении гипохлоритов в растворе:



НГО – сильные окислители, например:

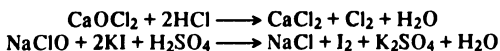


Окислительная активность в ряду $\text{HClO}(\text{p}) - \text{HBrO}(\text{p}) - \text{HIO}(\text{p})$ снижается.

Соли НГО – гипогалогениты более устойчивы, чем кислоты, хотя в растворе при комнатной температуре они медленно диспропорционируют:



(Гипоиодиты не выделены, в щелочной среде I_2 сразу образует иодаты). При нагревании растворов эти реакции идут быстро. Гипохлориты – сильные окислители:

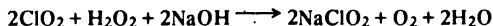


Окислительная активность солей НГО в нейтральных растворах обусловлена их гидролизом, в результате которого выделяются кислоты НГО, более активные, чем ионы $\text{OГ}^-(\text{p})$.

Хлористая кислота HClO_2 в свободном виде неустойчива, даже в разбавленном водном растворе она быстро разлагается:



Ангидрид этой кислоты неизвестен. Раствор кислоты получают из ее солей – хлоритов, образующихся в результате взаимодействия ClO_2 со щелочью (см. выше) и по реакции

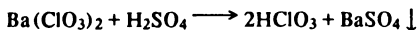


В водном растворе HClO_2 – кислота средней силы ($K = 1,1 \cdot 10^{-2}$). Из солей наибольшее применение имеет хлорит натрия NaClO_2 , который получают по реакции



Из кислот НГО₃ хлорноватая и бромноватая кислоты HClO_3 и HBrO_3 в свободном виде 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 неизвестны). Водные растворы кислот НГО₃ – сильные одноосновные кислоты, HClO_3 в растворе диссоциирует практически нацело; для $\text{HIO}_3(\text{p})$, константа диссоциации $K = 0,2$.

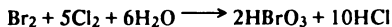
Кислоту HClO_3 получают действием на их соли разб. H_2SO_4 , например:



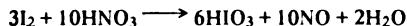
Исходную соль получают обработкой раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ хлором:



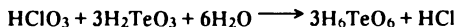
Подобным образом получают раствор HBrO_3 ; можно также провести окисление бромной воды хлором:



Иодноватую кислоту получают окислением иода конц. HNO_3 :

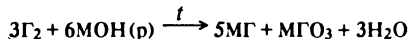


В ряду HClO_3 – HBrO_3 – HIO_3 сила кислот снижается. Все эти кислоты – сильные окислители:

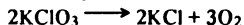


Окислительная активность кислот в ряду HClO_3 – HBrO_3 – HIO_3 уменьшается.

Соли НГО₃ – хлораты, броматы, иодаты – получают по реакции диспропорционирования:

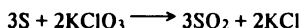
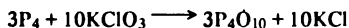


При нагревании соли кислот НГО₃ разлагаются, например:



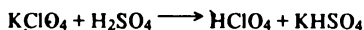
Активным катализатором этой реакции является оксид марганца MnO_2 .

Сухие соли MGO_3 при нагревании реагируют как сильные окислители, например, они окисляют фосфор и серу:

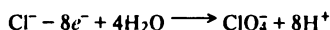
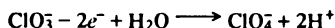


В растворе MGO_3 не являются окислителями.

Хлорная кислота HClO_4 известна в свободном виде. Это подвижная, дымящая на воздухе жидкость, т. пл. -101°C . Ее получают отгонкой при пониженном давлении из смеси перхлората с H_2SO_4 :



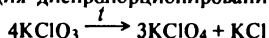
Кислоту HClO_4 и ее соли получают также электрохимическим окислением хлоратов или хлоридов (анод — платина):



HClO_4 — одна из наиболее сильных кислот. При охлаждении раствора HClO_4 образуется кристаллогидрат $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, изоморфный NH_4ClO_4 (этот факт свидетельствует о том, что первый гидрат имеет структуру $\text{H}_3\text{O}^+\text{ClO}_4^-$ и является перхлоратом гидроксония). Безводная HClO_4 — очень сильный окислитель. При нагревании легко разлагается:



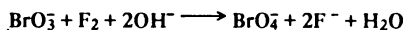
Перхлорат калия KClO_4 получают нагреванием KClO_3 без катализатора; наряду с разложением KClO_3 с выделением кислорода (см. выше уравнение реакции) происходит реакция диспропорционирования:



Другие перхлораты получают обычно действием HClO_4 на основания или карбонаты. Большинство перхлоратов хорошо растворимо в воде. Мало растворимы KClO_4 , RbClO_4 , CsClO_4 . Безводный перхлорат магния $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ жадно поглощает воду, образуя кристаллогидраты. Это один из наиболее сильных осушителей (техническое название — ангидрон). Он удобен тем, что после поглощения воды может быть вновь обезвожен нагреванием.

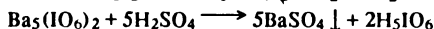
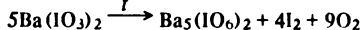
В растворе перхлораты не проявляют окислительных свойств, но в сухом состоянии при повышенной температуре — это одни из наиболее мощных окислителей.

Бромная кислота HBrO_4 — нестойкая, она стабильна только в водных растворах, концентрация которых менее 55%, при более высокой концентрации HBrO_4 разлагается. Соли HBrO_4 — перброматы — можно получить при окислении броматов фтором в щелочных растворах:



Перброматы — чрезвычайно сильные окислители (сильнее, чем KMnO_4). Кислоту HBrO_4 и ее соли используют редко.

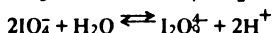
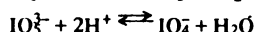
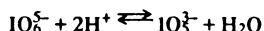
Иодная кислота H_5IO_6 — пятиосновная кислота. Ее получают по реакции диспропорционирования иодата и обработки ее соли кислотой:



Соли H_5IO_6 — периодаты — получают также другими способами, а именно окислением иодатов электрохимически или действием хлора.

Иодная кислота H_5IO_6 — гигроскопичное кристаллическое вещество, т. пл. $\approx 130^\circ\text{C}$. Хорошо растворима в воде. Ион $(\text{IO}_6)^{5-}$ октаэдрический, $d(1-0) = 185$ пм.

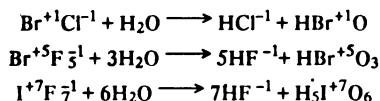
В водном растворе H_5IO_6 — слабая кислота ($K_1 = 5 \cdot 10^{-4}$; $K_2 = 2 \cdot 10^{-7}$; $K_3 = 10^{-15}$). В растворах периодатов имеют место равновесия



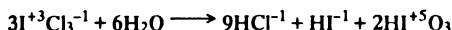
Первые две реакции преобладают в кислой среде, третья — в щелочной. В зависимости от условий (концентрация, pH) образуются соли, содержащие ионы IO_6^{5-} , IO_3^- , IO_4^- и I_2O_3^- — соответственно орто-, мезо-, мета- и ди-периодаты.

Рассмотрим межгалогенные соединения. Известен ряд соединений галогенов друг с другом, например BrCl , ICl_3 , BrF_5 , IF_7 . Межгалогенные соединения получают 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 указано в разд. 2.4.

Межгалогенные соединения подвержены гидролизу, в результате которого образуются стабильные в водных растворах соединения, содержащие галогены в степенях окисления, представленных в межгалогенном соединении, например:



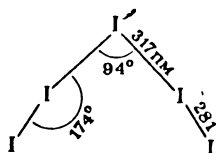
При гидролизе соединений I^{+3} образуется смесь продуктов, содержащих I^{-} и I^{+5} , например:



Известен ряд межгалогенных и полигалогенных ионов. К первым относятся линейный ион ICl_2^- и квадратный ион BrF_4^- . Подобные ионы получают в результате самоионизации межгалогенных соединений в жидкой фазе

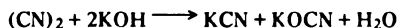


Существуют гомонуклеарные комплексные ионы $[\text{I}_n]^-$, где $n=3 \div 9$. Например, ион I_5^- или $(\text{I} \cdot 2\text{I}_2)^-$ имеет строение:



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 могут реагировать аналогично I_2 (см. разд. 7.4). Это соединения $(\text{CN})_2$, $(\text{SCN})_2$, $(\text{SeCN})_2$, HCN и некоторые др. Их взаимодействие со щелочами протекает подобно взаимодействию I_2 :



Указанные вещества иногда называют *псевдогалогенами*.

6. Применение. Хлор в больших количествах используется для производства разнообразных хлорсодержащих продуктов, в том числе хлорорганических веществ: растворителей, мономеров и полимеров, красителей, ядохимикатов и др. Получение хлора (и попутно NaOH) — одно из важнейших химических производств. Из хлорсодержащих полимеров получают поливинилхлорид $\cdots -\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\cdots$, используемый для изготовления изоляции проводов, защитных покрытий, химической аппаратуры, бытовых изделий и т. д.

Гипохлориты (а также ClO_2) применяют для отбеливания тканей и бумажной массы, а также для дезинфекции.

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 элементарные бром и иод, бромид и иодид фосфора, иодоводород. Бромид серебра $AgBr$ применяют в качестве фоточувствительного материала в фотографии. Распыление в облаках аэрозолей AgI и PbI_2 часто используют для искусственного вызывания дождя и борьбы с градом.

Дополнение

Галогены

$w = 0$

Элементарные вещества. В молекулах G_2 , существующих в газовой фазе, $d(G-G)$ (пм): 1,42 (F_2), 1,99 (Cl_2), 2,28 (Br_2), 2,67 (I_2). Реш. I_2 см. рис. 3.59. Растворимость G_2 в H_2O при $20^\circ C$: 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. $9,6^\circ C$); $(Br_2)_6 \cdot (H_2O)_{46}$ или $Br_2 \cdot 7,67H_2O$ (т. пл. $6^\circ C$ с разл.). С крахмалом I_2 образует клатрат $(C_6H_{10}O_5)_n \cdot I_m$, в котором цепи $\cdots I-I-I-I \cdots$ расположены в каналах реш. амилозы.

Полигалогениды. $RbBr_3(k)$ — разл. при $140^\circ C$, $CsBr_3$ — т. пл. $180^\circ C$; $CsBr_5(k)$ — красный; $KI_3 \cdot H_2O$ — бурый, т. пл. $38^\circ C$, разл. при $225^\circ C$; CsI_3 — т. пл. $207^\circ C$; $KI_5 \cdot 2C_6H_6(k)$; $RbI_9 \cdot 4C_6H_6(k)$; $Cs_2I_8(k)$ — фиолетовый; $Cs(BrCl_2)$ — желтый, т. пл. $205^\circ C$; $M(ICl_2)$, $M = K$ (разл. при $215^\circ C$), Cs (т. пл. $238^\circ C$, разл. при $290^\circ C$); $M(ClF_2)$, $M = K-Cs$, разл. при $\approx 230^\circ C$. $Cs[I(Br)](k)$ применяют для получения чистых соединений цезия, так как K и Rb не образуют аналогичных комплексов. $H(ICl_4) \cdot 4H_2O(k)$ — оранжевый; $K(ICl_4)(k)$ — желтый, т. пл. $116^\circ C$ (с разл.).

$w = +1$

$HFO(r)$ — молекула угловая, $d(F-O) = 144$ пм, $\angle FOH = 97^\circ$, т. пл. $-117^\circ C$, разл. при $20^\circ C$ на HF и O_2 , с H_2O образует HF и H_2O_2 .

Гипогалогениды. $LiClO \cdot H_2O(k)$; $NaClO(k)$ — взрывается при $70^\circ C$; $NaClO \cdot 5H_2O$ — т. пл. $24^\circ C$; $NaClO \cdot 2,5H_2O$ — т. пл. $57^\circ C$; $Ba(ClO)_2 \cdot 2H_2O(k)$; $NaBrO \cdot nH_2O(k)$, $n = 5,7$; $KBrO \cdot 3H_2O(k)$ — светло-желтый. Гипоидиты существуют только в растворе.

Межгалогенные соединения. $ClF - \mu = 0,22 \cdot 10^{-29}$ Кл·м, $d(Cl-F) = 163$ пм, т. пл. $-156^\circ C$, т. кип. $-100^\circ C$; $BrF - \mu = -0,43 \cdot 10^{-29}$ Кл·м, $d(Br-F) = 176$ пм, т. пл. $-33^\circ C$, т. кип. $20^\circ C$; IF — красный порошок, $d(I-F) = 191$ пм; $BrCl$ — желтый, $d(Br-Cl) = 214$ пм, т. пл. $-54^\circ C$, т. кип. $5^\circ C$ (с разл.); ICl , α -форма — красные иглы, т. пл. $27^\circ C$, β -форма — коричневый, т. пл. $14^\circ C$, т. кип. $97^\circ C$ (с разл.), $\mu = 0,61 \cdot 10^{-29}$ Кл·м; $d(I-Cl) = 232$ пм; $IBr - \mu = 0,61 \cdot 10^{-29}$ Кл·м; $d(I-Br) = 252$ пм, т. пл. $42^\circ C$, т. кип. $119^\circ C$ (с разл.).

$w = +3$

Хлориты.

$NaClO_2 \cdot 3H_2O(k)$; $Ca(ClO_2)_2 \cdot 4H_2O(k)$; $Ba(ClO_2)_2(k)$. Не растворимые в H_2O : $AgClO_2$ (желтый), $Pb(ClO_2)_2$.

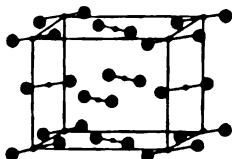
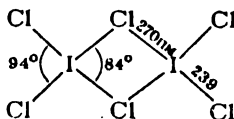


Рис. 3.59. Кристаллическая решетка иода

Соли брома и иода. $\text{Br}(\text{SO}_3\text{F})_3$ — оранжевый, т. пл. 59°C ; $\text{I}(\text{SO}_3\text{F})_3(\text{к})$.

Соли иодида $(\text{IO})^+\text{X}^-$ ($\text{X} = \text{HSO}_4, \text{SO}_4/2, \text{SO}_3\text{F}$) — желтые, в реш. спирали $\cdots\text{I}-\text{O}-\text{I}-\text{O}\cdots$, $d(\text{I}-\text{O}) = 197$ пм, $\angle\text{OIO} = 95^\circ$, $\angle\text{IOI} = 127^\circ$.

Межгалогенные соединения. $\text{ClF}_3 - \mu = 0,18 \cdot 10^{-29}$ Кл·м, т. пл. -76°C , т. кип. 12°C ; $\text{BrF}_3 - \mu = 0,60 \cdot 10^{-29}$ Кл·м, т. пл. 9°C , т. кип. 127°C ; данные молекулы Т-образные, $d(\text{Cl}-\text{F}) = 170$ пм (аксиальное) и 160 пм (экваториальное), $\angle\text{FCIF} = 87^\circ$, $d(\text{Br}-\text{F}) = 181$ пм (аксиальное) и 172 пм (экваториальное), $\angle\text{FBrF} = 86^\circ$; ICl_3 — желтый, т. пл. 101°C (под давлением), т. кип. 64°C (с разл.), реш. состоит из плоских димеров I_2Cl_6 :



$w = +5$

Галогенаты. NaClO_3 — т. пл. 262°C (с разл.); KClO_3 — т. пл. 368°C , разл. при 400°C ; $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ — т. пл. 414°C ; AgClO_3 — т. пл. 230°C , разл. при 270°C .

NaBrO_3 — т. пл. 381°C ; KBrO_3 — т. пл. 434°C , разл. при 370°C ; $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$ — т. пл. 260°C (с разл.); $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{к})$.

$\text{NaIO}_3(\text{к})$; $\text{KIO}_3(\text{к})$. Мало растворимые в H_2O : AgIO_3 , $\text{Zr}(\text{IO}_3)_4$, $\text{Th}(\text{IO}_3)_4$, $\text{Ln}(\text{IO}_3)_3$ (Ln — лантаноид).

Полииодаты. KHI_2O_6 , $\text{NaH}_2\text{I}_3\text{O}_9$.

Пентафториды. ClF_5 , т. пл. -93°C , т. кип. -13°C ; $\text{BrF}_5 - \mu = 0,5 \cdot 10^{-29}$ Кл·м, т. пл. -61°C , т. кип. 41°C , разл. при 400°C ; $\text{IF}_5 - \mu = 0,73 \cdot 10^{-29}$ Кл·м, т. пл. 9°C , т. кип. 100°C , разл. при 400°C . Молекулы PF_5 имеют пирамидальное строение, атом F находится в центре основания пирамиды; аксиальные межатомные расстояния $d(\text{Cl}-\text{F}) = 158$ пм, $d(\text{Br}-\text{F}) = 178$ пм, $d(\text{I}-\text{F}) = 175$ пм; экваториальные расстояния $d(\text{Cl}-\text{F}) = 167$ пм, $d(\text{Br}-\text{F}) = 168$ пм, $d(\text{I}-\text{F}) = 187$ пм.

$w = +7$

Пергалогенаты. LiClO_4 — т. пл. 247°C ; $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{к})$; NaClO_4 — т. пл. 482°C (с разл.); $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{к})$; KClO_4 — т. пл. 610°C (с разл.); $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ — т. пл. 505°C ; $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; AgClO_4 — разл. при 486°C .

$\text{NaH}_4\text{IO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — разл. при 175°C ; Na_5IO_6 — разл. при 800°C ; Ag_5IO_6 — не раств. в H_2O ; $\text{K}_4\text{H}_2\text{I}_2\text{O}_{10}(\text{к})$; $\text{Ca}_2\text{I}_2\text{O}_9$ — не раств. в H_2O ; KIO_4 — мало раств. в H_2O ; $\text{NaIO}_4(\text{к})$; $\text{K}_3\text{IO}_5(\text{к})$; Ag_3IO_5 — не раств. в H_2O .

Оксиды-фториды. ClO_3F — молекула тетраэдр., $d(\text{Cl}-\text{O}) = 140$ пм, $d(\text{Cl}-\text{F}) = 161$ пм, $\angle\text{OClO} = 115^\circ$, $\angle\text{FCIO} = 103^\circ$, т. пл. -148°C , т. кип. -47°C , разл. при 400°C ; ClO_4F , т. пл. -167°C , т. кип. -16°C , взрывает; ClO_2F_3 , т. пл. -81°C , т. кип. -22°C при 105°C разл. на ClO_2F и F_2 ; IO_2F_2 — желтый, т. пл. 43°C , т. кип. 147°C ; $\text{IOF}_5(\text{ж})$, т. пл. -15°C .

Тетрафтороидная кислота $\text{H}[\text{IO}_2\text{F}_4]$ — т. пл. 36°C , очень сильная кислота, гидролизует с образованием HF и H_5IO_6 .

Гептафторид иода IF_7 , молекула — пентагональная бипирамида, $d(\text{I}-\text{F}) = 183$ (экваториальное) и 194 пм (аксиальное), т. пл. 6°C (под давлением), возг. при 5°C , разл. при 530°C .

7.8. ПОДГРУППА VIIIA (ГЕЛИЙ, НЕОН, АРГОН, КРИПТОН, КСЕНОН, РАДОН)

1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения. Из всех элементов подгруппы VIIIA — благородных газов — наиболее изучена химия ксе-

нона. Для него характерны степени окисления +2 (XeF_2), +4 (XeF_4), +6 (XeF_6 , XeO_3 , XeOF_4 , ксенат бария Ba_3XeO_6), +8 (перксенат натрия $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

2. Природные ресурсы. Все благородные газы находятся преимущественно (за исключением He) в атмосфере, их содержание в атмосфере составляет: He $4,6 \cdot 10^{-3}\%$ (об.); Ne $1,8 \cdot 10^{-3}\%$; Ar 0,93%, Kr $1,1 \cdot 10^{-4}\%$, Xe $0,8 \cdot 10^{-6}\%$.

Радон образуется при радиоактивном распаде радия и в ничтожных количествах встречается в содержащий уран минералах, а также в некоторых природных водах. Гелий, являющийся продуктом радиоактивного α -распада 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 элемент по распространенности в космосе (после водорода).

3. Получение. Благородные газы выделяют попутно при получении кислорода методом ректификации жидкого воздуха. Аргон получают также при синтезе NH_3 из непрореагировавшего остатка газовой смеси (N_2 с примесью Ar). Гелий извлекают из природного газа методом глубокого охлаждения (метан и другие компоненты газовой смеси сжижаются, а He остается в газообразном состоянии). В наибольшем количестве производят Ar и He, других благородных газов получают значительно меньше.

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 температуры плавления и кипения, небольшие значения теплот плавления и парообразования, 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. 3.60).

Рассматриваемые вещества при низкой температуре образуют друг с другом твердые растворы (исключением является гелий).

Известны клатратные соединения благородных газов (кроме гелия и неона), в которых их атомы заключены в пустоты кристаллических решеток различных веществ. В частности, такие соединения образует вода в кристаллическом состоянии — гидраты благородных газов; наиболее прочен гидрат ксенона. Состав гидратов отвечает формуле $8\text{C} \cdot 46\text{H}_2\text{O}$, или $\text{C} \cdot 5,75\text{H}_2\text{O}$. Известны клатраты с фенолом, например $\text{Xe} \cdot 3\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$. Весьма прочны клатраты с гидрохиноном $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$. Их получают, кристаллизуя гидрохинон под давлением благородного газа (4 МПа). Гелий и неон не образуют клатратов, так как их атомы слишком малы и не удерживаются в пустотах кристаллических решеток.

Уникальными свойствами обладает гелий. При 101 кПа он не кристаллизуется (для этого необходимо давление, превышающее 2,5 МПа при $T = 1\text{ K}$, рис. 3.61). Кроме того, при $T = 2,19\text{ K}$ (при нормальном давлении) он переходит из обычной жидкой модификации He(I), см. рис. 3.61, в низкотемпературную жидкую модификацию He(II), обнаруживающую поразительные особенности: спокойное кипение, огромную теплопроводность [в 300 000 000 раз больше обычного He(I)], сверхтекучесть (отсутствие вязкости). Сверхтекучесть He(II) была открыта П. Л. Капицей (1938 г.) и объяснена на основе квантово-механических представлений Л. Д. Ландау (1941 г.).

5. Соединения. Благородные газы — химически инертные вещества. Возможность существования соединений благородных газов (фторидов Kr и Xe) была предсказана в 1933 г. Л. Полингом (США). В 1962 г. Н. Бартлетт (Канада) синтезировал гексафтороплатинат ксенона $\text{Xe}[\text{PtF}_6]$ (из Xe и PtF_6). Затем были получены еще четыре подобных соединения — $\text{Xe}[\text{PtF}_6]_2$, $\text{Xe}[\text{RuF}_6]$, $\text{Xe}[\text{RhF}_6]$ и $\text{Xe}[\text{PuF}_6]$, а также фториды ксенона.

Сейчас известны соединения криптона, ксенона и радона. Соединения криптона немногочисленны, они существуют только при низкой температуре.

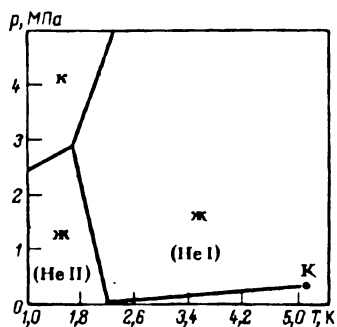
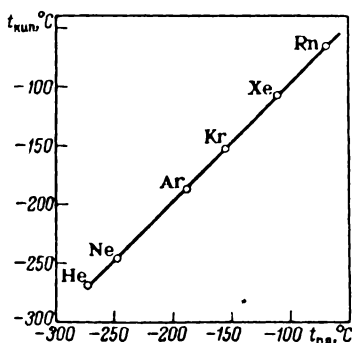


Рис. 3.60. Взаимосвязь между температурами плавления и кипения простых веществ подгруппы VIIIA

Рис. 3.61. Диаграмма состояния гелия (К — критическая точка)

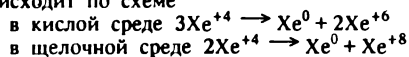
Соединения радона должны быть наиболее многочисленны и прочны, но их получению и исследованию мешает очень высокая α -радиоактивность этого элемента, так как в ходе изучения соединения радона разрушаются. Поэтому данных о соединениях радона мало.

Ксенон непосредственно взаимодействует только со фтором и некоторыми фторидами, например PtF_6 . Фториды ксенона служат исходными веществами для получения других его соединений.

При нагревании со 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).

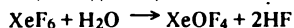
Строение и химическая связь во фторидах ксенона рассмотрены в разд. 2.5.

Все фториды ксенона энергично реагируют с водой, подвергаясь гидролизу, который обычно сопровождается диспропорционированием. Гидролиз XeF_4 происходит по схеме



Гексафторид ксенона XeF_6 активнее тетрафторида XeF_4 . Он является акцептором фторид-ионов и может образовывать комплексные фтороксенаты, например $\text{Cs}[\text{XeF}_7]$ и $\text{Cs}_2[\text{XeF}_8]$. Известны также аддукты, например $\text{XeF}_6 \cdot \text{BF}_3$, $\text{XeF}_6 \cdot \text{SbF}_5$.

Низкотемпературным продуктом гидролиза XeF_4 водяным паром является оксид-фторид XeOF_2 (очень взрывчат). Гидролизом XeF_6 под действием влажного воздуха получают XeOF_4 (жидкость, т. пл. -41°C):



Дальнейший гидролиз приводит к образованию триоксида ксенона XeO_3 . Это твердое соединение, очень мощное взрывчатое вещество, взрывается при слабом нагревании или сотрясении. При комнатной температуре XeO_3 постепенно разлагается на Xe и O_2 . Молекула XeO_3 пирамидальная, $\angle\text{OXeO} = 103^\circ$, $d(\text{Xe}-\text{O}) = 176 \text{ пм}$.

Оксид XeO_3 хорошо растворим в воде (водные растворы XeO_3 безопасны). Равновесие



в нейтральной среде значительно смещено влево. В сильно щелочной среде

оно смещено вправо с образованием ксенатов щелочных металлов MNXeO_4 , M_2XeO_4 , а также солей ксенонной 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°C .

При действии озона на щелочные растворы ксенатов образуются ксенаты(VIII), или перксенаты XeO_6 . В частности, получен $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Это довольно устойчивое соединение, разлагается только при 300°C . Ион XeO_6^{4-} (р) – самый сильный из известных окислителей. Перксенаты образуются также при диспропорционировании ксенатов, которое медленно происходит в щелочном растворе:



Перксенаты $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}_2\text{XeO}_6 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ мало растворимы 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 $\text{KrO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и ее соль BaKrO_4 .

В заключение отметим параллелизм в свойствах элементов подгрупп VIII A и VIII A (рис. 3.62).

6. Применение. В наибольших количествах используется аргон. Его основным потребителем является металлургия (производство 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, получаемый таким методом, исключительно чистый и прочный. Весьма эффективна сварка гелиевой дугой. Атом He 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 гелия в воде. Если использовать воздух, 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 (определение энтропии твердых веществ по данным о низкотемпературной теплоемкости, изучение сверхпроводимости, сверхтекучести). «Гелиевые» температуры требуются и в технике (охлаждение радиотехнических устройств с целью устранения тепловых шумов, охлаждение сверхпроводящих электромагнитов).

Неон и аргон используют как наполнители в неоновых лампах и лампах дневного света. Криптоном заполняют обычные лампы накаливания с целью уменьшения испарения и

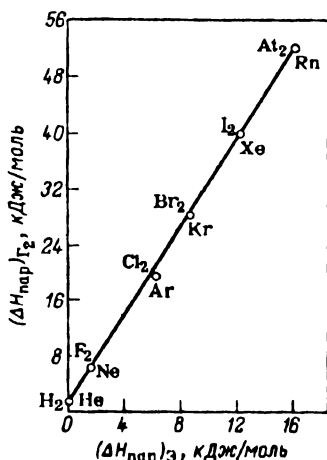


Рис. 3.62. Взаимосвязь между теплотами парообразования элементарных веществ подгрупп VIII A (3) и VIII A (2)

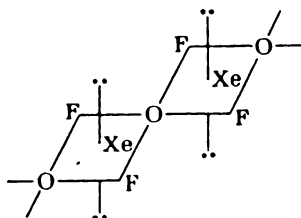
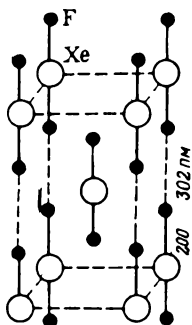


Рис. 3.63. Кристаллическая решетка XeF_2

Рис. 3.64. Фрагмент структуры $\text{XeOF}_2(\text{k})$

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 применяют как окислители и фторирующие агенты в различных реакциях. Например, с помощью K_2F_2 были синтезированы ранее неизвестные BrF_7 и AgF_5 .

Дополнение

$w = 0$

Благородные газы. У Ne-Xe реш. соответствует кубической плотнейшей упаковке; He - реш. $\alpha\text{-Fe}$ (при -271°C и давлении 3 МПа):

	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Т. пл., $^\circ\text{C}$	-272,1	-248,6	-189,4	-157,3	-111,9	-71,0
Т. кип., $^\circ\text{C}$	-268,9	-245,9	-185,8	-152,0	-108,1	-61,9

$w = +1$

Фтороплатинат ксенона(I) $\text{Xe}[\text{PtF}_6]$ - красный порошок, возг. в вакууме, при действии на него H_2O образуются Xe, HF, PtO_2 , O_2 , $\text{Xe}[\text{MF}_6](\text{k})$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Sb}$).

$w = +2$

Дигалогениды. XeF_2 (рис. 3.63) - разл. при 600°C ; $\text{XeCl}_2(\text{k})$ - разл. при 80°C ; $\text{KrF}_2(\text{k})$ - реш. состоит из слоев линейных молекул, $d(\text{Kr}-\text{F}) = 189$ пм, разл. при 0°C , взрывчат; $\text{KrF}_2 \cdot \text{XeF}_6$ - т. пл. 40°C (с разл.).

Фтороплатинат ксенона(II) $\text{Xe}[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{F}_6]_2(\text{k})$; $\text{Xe}[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{F}_{10}](\text{k})$ - желтый; XeX_2 ($\text{X} = \text{ClO}_4, \text{SO}_3\text{F}, \text{SeOF}_5, \text{CF}_3\text{COO}$) - устойчивы при 20°C .

$w = +4$

Гидроксид ксенона(IV) $\text{Xe}(\text{OH})_4$ - т. пл. 90°C , т. кип. 115°C , взрывчат; оксид-фторид ксенона(IV) XeOF_2 (рис. 3.64) - т. пл. 90°C ; XeF_4 - молекула квадратная, $d(\text{Xe}-\text{F}) = 195$ пм; $[\text{XeF}_3]^+[\text{SbF}_6]^-$ - т. пл. 109°C ; $[\text{XeF}_3]^+[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ - желто-зеленый, т. пл. 81°C , катион XeF_3^+ имеет Т-образную форму.

$w = +6$

Ксенаты. $\text{MNXeO}_4(\text{k})$ ($\text{M} = \text{Na}-\text{Cs}$); $\text{M}_2\text{XeO}_4(\text{k})$. XeO_2F_2 - т. пл. 31°C , выше 25°C разл. на XeF_2 и O_2 ; $\text{XeOF}_4(\text{ж})$ - молекула представляет собой тетрагональную пирамиду с атомом O в вершине, $d(\text{Xe}-\text{F}) = 190$ пм,

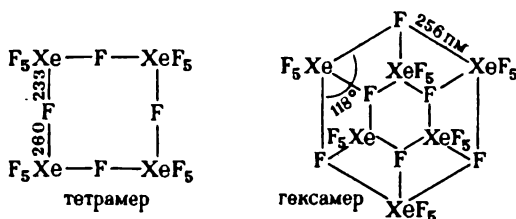


Рис. 3.65. Фрагменты структуры $\text{XeF}_6(\kappa)$

$d(\text{Xe}-\text{O}) = 170$ пм; $[\text{XeOF}_3]^+[\text{SbF}_6]^-$ — т. пл. 104°C , $[\text{XeOF}_3]^+[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ — т. пл. 61°C ; 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. 3.65), разл. при 50°C , взрывчат; $\text{M}_2\text{XeF}_8(\kappa)$ ($\text{M} = \text{Na}-\text{Cs}$) — желтые гигроскопичные, разл. при $\approx 400^\circ\text{C}$.

$w = +8$

Тетраоксид ксенона XeO_4 — светло-желтый газ, возг. при -196°C , взрывчат, молекула тетраэдр. $d(\text{Xe}-\text{O}) = 174$ пм.

Перксенаты $\text{M}_4\text{XeO}_6(\kappa)$. Перксенаты Li, Ba, Ag, Zn, Pb, La, Th мало раств. в H_2O .

ГЛАВА 8

ХИМИЯ d -ЭЛЕМЕНТОВ

Химия d -элементов (подгруппы IB — VIIIБ) во многом отличается от химии s - и p -элементов, что связано с большим числом степеней окисления d -элементов 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 в свободном состоянии являются металлами. Как правило, они отличаются высокой твердостью, тугоплавкостью (особенно элементы подгруппы VIB и более всего W), большой энтальпией сублимации (рис. 3.66), значительной электропроводностью.

Для каждой декады d -элементов устойчивы электронные конфигурации d^0 (Sc, V, Cr), d^5 (Mn) и d^{10} (Zn, Cd, Hg). Повышенная стабильность незаполненных, наполовину заполненных и полностью заполненных d -оболочек у атомов d -элементов сказывается, например, в устойчивости состояний Ti^{+4} (d^0), Fe^{+3} (d^5) и Zn^{+2} (d^{10}) и в нестабильности состояний Cr^{+2} и Mn^{+3} , имеющих конфигурацию d^4 .

При образовании химических связей в качестве валентных электронов у атомов d -элементов выступают s -электроны внешнего энергетического уровня и часть или все d -электроны предпоследнего уровня, причем d -электроны участвуют в образовании химических связей лишь после того, как будут связаны внешние s -электроны. Исключениями являются подгруппа цинка, в атомах элементов которой нет валентных d -электронов, а также палладий Pd ($4d^{10}5s^0$), в атоме которого в невозбужденном состоянии нет внешних s -электронов. Этим объясняется особенность d -элементов: большой набор их

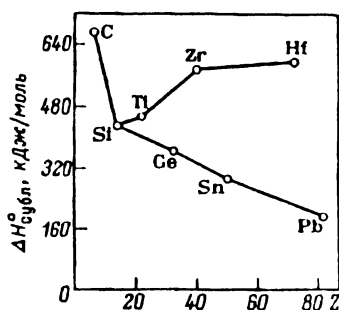
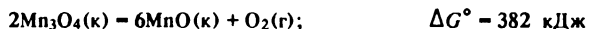
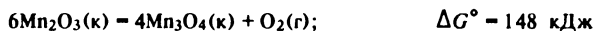
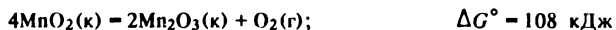


Рис. 3.66. Изменение стандартной энтальпии сублимации элементарных веществ в пределах IV группы

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.

Если для *s*- и *p*-элементов в пределах каждой подгруппы характерна стабилизация низших степеней окисления при переходе по подгруппе сверху вниз, то для *d*-элементов устойчивость высшей степени окисления возрастает в пределах подгруппы. Так, в подгруппе VIIIБ $W_{\max}$ у железа +6, а у рутения и осмия +8. Для данного элемента $W_{\max}$ зависит от природы «химического партнера», например в галогенидах она меньше, чем в оксидах. При данной степени окисления к атому элемента присоединяется вдвое больше атомов галогена, чем кислорода, поэтому взаимное отталкивание двух ионов Г оказывается больше, чем двух ионов O^{2-} (эта особенность отчетливо проявляется у атомов *3d*-элементов, радиусы которых меньше, чем у атомов остальных *d*-элементов). 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 энергии Гиббса образования сходных соединений, например ΔG_f° оксидов (в частности $MnO_{(m)}$), нельзя судить об их прочности в зависимости от n . Так, для оксидов марганца ΔG_f° возрастает по абсолютной величине в следующем ряду: MnO (–363 кДж/моль), MnO_2 (–466), Mn_2O_3 (–878), Mn_3O_4 (–1280), но константы равновесия реакций диссоциации оксидов на простые вещества в этом ряду соответствуют выражениям, в которых давление кислорода возводится в различную степень. Отнесение ΔG_f° к 1 моль кислорода также не может служить характеристикой стабильности соединений, так как эти оксиды (кроме MnO) диссоциируют не на Mn и O_2 , а на соответствующий низший оксид и кислород. Из значений ΔG° реакций



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).

В каждой подгруппе *d*-элементов свойства первых элементов (четвертого периода) заметно отличаются от свойств остальных элементов. Сходство элементов пятого и шестого периодов обусловлено явлением лантаноидного сжатия. Наиболее склонен к образованию соединений в низкой степени окисления самый легкий элемент побочной подгруппы, т. е. в пределах каждой подгруппы растет устойчивость высших степеней окисления (например, высшими хлоридами 3*d*-элементов VI*B* подгруппы являются CrCl₃, MoCl₅, WCl₆).

Повышение устойчивости высших степеней окисления у тяжелых атомов обусловлено тем, что с увеличением их радиуса валентные электроны оказываются на большем расстоянии от ядра и тем самым эффективно экранированным от него.

Для *d*-элементов характерно не только вертикальное, но еще в большей степени горизонтальное химическое сходство (причем оно наиболее выражено при одинаковых степенях окисления). Так, Fe, Co и Ni более сходны, чем Fe, Ru и Os, причем не только по характерным значениям степеней окисления, 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
Δ <i>H</i> _f ⁰ , кДж/моль	-400	-310	-304	-230	-191

Однако цинк более похож на кадмий, чем на медь, что видно из следующих данных:

ЭCl ₂ (к)	ZnCl ₂	CdCl ₂	CuCl ₂
Δ <i>H</i> _f ⁰ , кДж/моль	-415	-391	-215

В расплавленном состоянии многие соединения *d*-элементов проводят ток, это можно объяснить частичной их диссоциацией, например:



Полярность связей в соединениях с ростом степени окисления уменьшается: для значений *n* 1 и 2 связь близка к ионной, для *n* = *n*_{макс} она приближается к ковалентной. Поэтому, например, низшие оксиды и гидроксиды *d*-элементов проявляют основные свойства, высшие оксиды — кислотные свойства. Многие низшие галогениды — ионные кристаллы (хорошо растворимые соли), высшие галогениды представляют собой легкоплавкие, легколетучие вещества, подвергающиеся гидролизу. Граница между ними отвечает *n* ≈ 3.

Некоторые степени окисления *d*-элементов, проявляемые ими во вполне устойчивых кристаллических веществах, неизвестны или нехарактерны для ионов в водных растворах. Это обусловлено процессами диспропорционирования, например для соединений Mn⁺⁶ и, при малых значениях *n*, способностью восстанавливать H₂O до H₂, в частности для Cr⁺². При контакте с воздухом возможно и окисление растворенных соединений кислородом.

Восстановительная активность *d*-элементов в одной и той же степени окисления в пределах каждой декады снижается: так, если Ti⁺² — энергичный восстановитель, то Zn⁺² восстановителем не является. Соответствующим образом меняется и прочность аналогичных веществ. Наоборот, при *n*_{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 VIII*B* и IB объясняет существование в природе металлов в свободном состоянии (подгруппа меди, семейство платины).

Рис. 3.67 иллюстрирует прочность однотипных соединений *d*-элементов на примере оксидов ЭО и сульфидов ЭS. Из приведенных зависимостей вытекает ряд выводов, в частности заключение о трудности восстановления 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, распространены соединения переменного состава. К ним относится большинство оксидов (элементы глав-

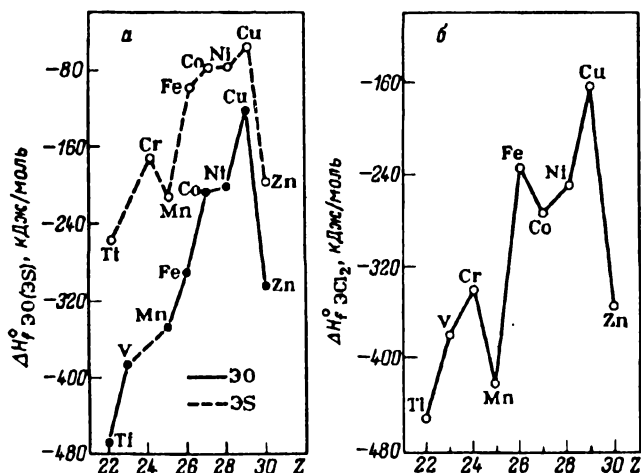


Рис. 3.67. Изменение стандартной энтальпии образования оксидов и сульфидов (а) и хлоридов (б) d -элементов в пределах четвертого периода

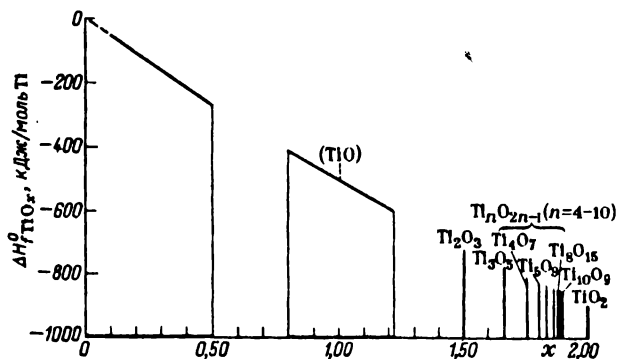


Рис. 3.68. Зависимость стандартной энтальпии образования оксидов титана от кислородного индекса

ных подгрупп реже образуют оксиды переменного состава). Общее необходимое условие образования соединений переменного состава – возможность проявления двух и более несильно отличающихся по стабильности степеней окисления. Очень много соединений переменного состава известно для оксидов. Так, если в системе магний – кислород могут существовать только две твердые фазы строго определенного состава (Mg и MgO), то в системе титан – кислород имеется много различных фаз как переменного, так и практически постоянного состава (рис. 3.68). При мольном соотношении $O : Ti < 0,5$ образуется гомогенная фаза, которую можно рассматривать как твердый раствор, состоящий из Ti_2O ($TiO_{0,5}$) и титана. При 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 и остается такой вплоть до соотношения $O : Ti \leq 1,2$. 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 ($TiO_{1,989} - TiO_{2,000}$) содержится «гомологический ряд» фаз.

Переход в ZO_x от одного количественного соотношения элементов 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 ковалентной. Кроме того, большое число соединений в системах d -элемент — кислород являются солеподобными; так, соединение состава Cr_5O_{12} — это соль $Cr_2^{3+}(Cr^{+6}O_4)_3$, а V_3O_7 — это соль $V^{4+}(V_2^{5+}O_7)$.

Среди сульфидов d -элементов также есть соединения переменного состава; при повышенном содержании серы (относительно стехиометрического состава) возможно образование цепей $S-S$. Нитриды и карбиды d -элементов — обычно соединения внедрения, их аналогами являются силициды и фосфиды. Известны также галогениды переменного состава, в частности $NbCl_{3,00} - NbCl_{3,13}$.

В отличие от элементов главных подгрупп, которые образуют с водородом солеобразные, полимерные или летучие соединения, d -элементы образуют соединения внедрения. Эти соединения даже при большом содержании водорода имеют высокую электропроводность и металлический блеск и, в отличие от гидридов элементов главных подгрупп, меньшую плотность и большую хрупкость. Большинство ZN_x имеет переменный состав.

Большинство d -элементов образуют соединения, содержащие связи $Z-Z$. Наиболее типичны такие соединения для тяжелых d -элементов (Nb, Ta, Mo, W, Re) в низших степенях окисления. Эти вещества называются *кластерами* (от английского cluster — группа, рой, гроздь). К ним относятся некоторые карбонилы, низшие галогениды, оксиды-галогениды, низшие оксиды и ряд сульфидов. Межатомное расстояние $Z-Z$ в кластерах иногда меньше, чем в металлах, что указывает на прочность связей $Z-Z$.

Примером кластера служит диамагнитный ион $(W_2Cl_6)^{3-}$. В нем между атомами вольфрама имеются одна σ - и две π -связи; связь $W \equiv W$ (240 пм) короче металлической связи $W-W$ (280 пм). В отличие от $(W_2Cl_6)^{3-}$, ион $(Cr_2Cl_6)^{3-}$ не является кластером; это вдвоенный октаэдр, в котором атомы хрома не связаны друг с другом непосредственно (их соединяют хлорные мостики). Действительно, ион $(Cr_2Cl_6)^{3-}$ парамагнитен (имеет три неспаренных электрона), расстояние между атомами хрома 310 пм, что больше межатомного расстояния в решетке металлического хрома (254 пм).

Образование кластерных соединений с низшей степенью окисления элемента, например у $ЭГ_n$, означает, что при переходе элементного металлического вещества $Э$, содержащего связи $Э-Э$, в галогенид $ЭГ_n$ не происходит разрушения всех связей $Э-Э$ (с заменой их на связи $Э-Г$). Часть этих связей (несколько измененных при образовании $ЭГ_n$) сохраняется, что обуславливает стойкость $ЭГ_n$, так как разрыв всех связей $Э-Э$ в металле потребовал бы большей затраты энергии (теплоты атомизации у d -металлов велики). Известны кластеры с треугольной ($Э_3$) и октаэдрической ($Э_6$) группами атомов металла, наиболее распространены последние. На рис. 3.69 пред-

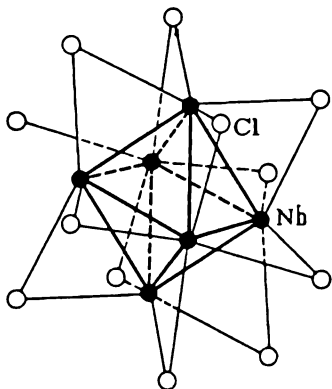


Рис. 3.69. Строение иона $(Nb_6Cl_{12})^{2+}$

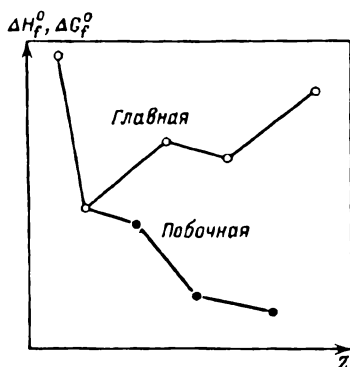


Рис. 3.70. Изменение стандартных энтальпий и энергии Гиббса образования однотипных соединений элементов в пределах главной и побочной подгрупп (схема)

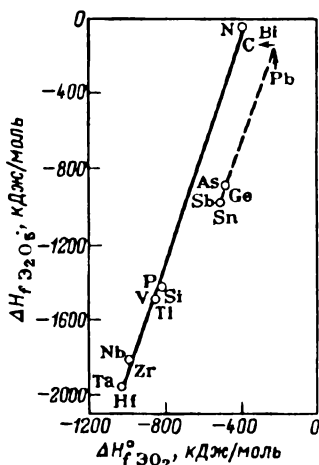


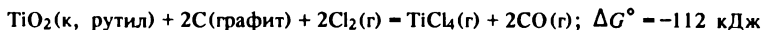
Рис. 3.71. Взаимосвязь между стандартными энтальпиями образования высших оксидов элементов IV и V групп

ставлен катион $(\text{O}_6\Gamma_{12})^{2+}$ шестиядерного кластера $\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}$.

Характерная особенность d -элементов (в отличие от элементов главных подгрупп) заключается в том, что их соединения, отвечающие высшим степеням окисления элемента, не проявляют вторичную периодичность во многих свойствах, в том числе в таких как температура плавления, термодинамические характеристики S° , ΔH_f° , ΔG_f° (рис. 3.70).

Однотипность такого рода зависимостей приводит к соотношению, которое иллюстрирует рис. 3.71.

Галогениды ЭГ_n нередко восстанавливаются водородом легче, чем оксиды ЭО , так как первый процесс сопровождается большим изменением (увеличением) энтропии. Из всех галогенидов ЭГ_n наименее прочны иодиды ЭИ_n (на этом основан иодидный способ очистки металлов, см. разд. 8.2). Так как для процесса взаимодействия оксидов d -элементов с галогенами $\Delta H > 0$ и $\Delta S < 0$, то прямое вытеснение кислорода из оксидов галогенами исключено. Чтобы осуществить процесс взаимодействия оксида с галогеном, необходимо связывать кислород подходящим реагентом, что дает выигрыш в энергии Гиббса реакции, а часто и рост энтропии. Так, если первая из указанных ниже реакций невозможна, то вторая осуществима:



Летучесть галогенидов ЭГ_n растет при увеличении числа n , что обуславливает способность к диспропорционированию низших галогенидов при нагревании. Это объясняет и тот факт, что некоторые высшие галогениды более стойки не в твердом, а газообразном состоянии.

Несколько отличаются все элементы подгруппы IIБ (подгруппа цинка) от остальных d -элементов. Это обусловлено тем, что их атомы в невозбужденном состоянии имеют заполненные d -орбитали. По свойствам они приближаются к элементам главных подгрупп — они более энергичные восстановители, чем соседние d -элементы, сравнительно легкоплавки и летучи, их ионы в водных растворах не окрашены и т. д.

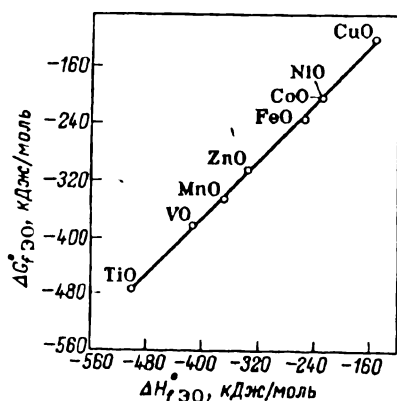


Рис. 3.72. Взаимосвязь между стандартными энтальпиями и энергиями Гиббса образования оксидов ЭО d -элементов четвертого периода

Отличие свойств элементов подгруппы ПБ 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. 3.72). Следует обратить внимание на то, что положение точки на рис. 3.72 для ZnO не соответствует положению цинка в первой вставной декаде, которую он замыкает (см. также рис. 3.67).

Для элементов побочных подгрупп весьма характерно образование разнообразных прочных комплексных соединений (особенно для $4d$ - и $5d$ -элементов). Высокая их прочность обусловлена тем, что d -орбитали простираются далеко от ядра атома (иона), поэтому атомы d -элементов подвержены сильному влиянию координационного окружения и сами оказывают значительное влияние на соседние атомы (ионы). В частности, для d -элементов типично образование карбониллов и сэндвич-соединений ЭR_2 , где $\text{R} = \text{C}_5\text{H}_5$, C_6H_6 и другие циклические непредельные углеводороды. Карбонилы $\text{Э}(\text{CO})_n$ и $\text{Э}_n(\text{CO})_m$ легкоплавы, не растворимы в воде, индифферентны к кислотам и основаниям, растворяются в неполярных растворителях, легколетучи, что указывает на ковалентность связей металл-СО.

Большинство соединений d -элементов окрашено. Возникновение окраски объясняется расщеплением энергетических уровней ионов d -элементов в поле лигандов; это делает возможным переход (при поглощении квантов света) d -электронов с низшего энергетического уровня на высший (см. разд. 2.7).

Велика роль соединений d -элементов в каталитических, в том числе биохимических процессах. Почти все биологические катализаторы (ферменты) имеют активную группу, содержащую атом d -элемента. Поэтому при весьма низком содержании соединений d -элементов в растительных и животных организмах они вместе с тем имеют решающее биологическое значение. В последние десятилетия возникла новая область науки — бионеорганическая химия, которая изучает такие соединения.

8.1. ПОДГРУППА ПББ (СКАНДИЙ, ИТТРИЙ, ЛАНТАН, АКТИНИЙ)

Рассмотрение химии d -элементов целесообразно начинать с ПББ подгруппы, содержащей элементы с конфигурацией d^1 . Именно эта подгруппа расположена первой в длиннопериодном варианте периодической системы Д. И. Менделеева. (Подгруппа ПББ включают также лантаноиды и актиноиды — f -элементы, см. гл. 9).

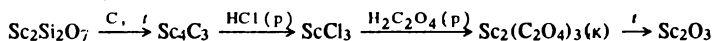
1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения. Для элементов ПББ группы характерно проявление степени окисления +3. Из соединений этих элементов наибольшее практическое значение имеют оксиды $\text{Э}_2\text{O}_3$, хлориды ЭCl_3 и нитраты $\text{Э}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Э} = \text{Y, La}$), $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

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 $6 \cdot 10^{-10}\%$ (природный изотоп ^{227}Ac — ничтожно малая примесь в минералах, содержащих уран).

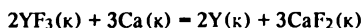
Эти элементы встречаются только в виде соединений. Близкие по свойствам иттрий, лантан и лантаноиды находятся вместе в природных образованиях (их объединяют названием *редкоземельные элементы* – РЗЭ; заметно отличающийся скандий обычно не относят к РЗЭ).

Иногда встречается монацитовый песок – изоморфная смесь ортофосфатов редкоземельных элементов ЭРО_4 и ортосиликата тория ThSiO_4 . Известно много других минералов, содержащих РЗЭ и Sc. Это, в частности, тортейит (Y, Sc) $_2\text{Si}_2\text{O}_7$. 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 $\text{Э}_2\text{O}_3$ или ЭГ_3 . Сравнительно проста технология переработки скандийсодержащих минералов. Ниже дана схема производственных процессов получения Sc_2O_3 :



Металлические Sc, Y, La получают путем металлотермического восстановления ЭCl_3 и $\text{Э}_2\text{O}_3$ магнием. Из образующегося сплава магния с металлом магний удаляют высокотемпературной отгонкой в вакууме. Для производства Sc, Y, La используют также реакции фторидов и хлоридов этих металлов с кальцием (получение Sc, Y) и щелочными металлами (получение Y, La), а также электролиз расплавов фторидов или хлоридов с добавками NaCl или KCl, вводимыми для понижения температуры плавления. Так, интенсивное течение процесса



обусловлено тем, что для него $\Delta G^\circ = -245$ кДж.

Отделить лантан от других РЗЭ трудно, поэтому 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. Металлы 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 периодической системы. Строение внешних электронных оболочек их атомов $(n-1)d^1ns^2$, тогда как элементы главной подгруппы (IIIA) имеют конфигурацию внешнего слоя ns^2np^1 . Поэтому свойства простых веществ подгрупп IIIA и IIIB сильно различаются. Вместе с тем ионы Al^{3+} (группа IIIA) и Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , Ac^{3+} (группа IIIB) являются аналогами, так как все они имеют электронную конфигурацию атомов благородных газов. Наоборот, ионы Ga^{3+} , In^{3+} , Tl^{3+} (группа IIIA), у которых внешний электронный слой содержит 10*d*-электронов, не являются аналогами Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , Ac^{3+} (см. разд. 7.3.3).

Данная закономерность обуславливает своеобразное изменение свойств соединений элементов третьей подгруппы периодической системы: зависимость

Таблица 3.6. Некоторые свойства элементов подгруппы скандия

Металл	Т.пл., °С	Т.кип., °С	ρ , г/см ³	Стандартный электродный потенциал φ° , В
Sc	1539	2700	3,02	-2,08 (Sc^{3+}/Sc)
Y	1526	3340	4,47	-2,37 (Y^{3+}/Y)
La	920	3470	6,16	-2,52 (La^{3+}/La)
Ac	1050	3300	10,1	-2,6 (Ac^{3+}/Ac)

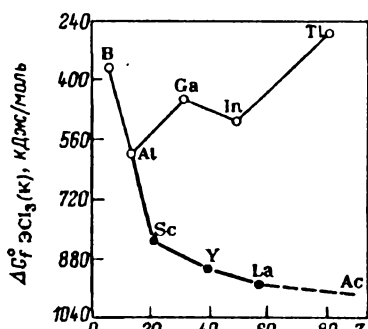


Рис. 3.73. Изменение стандартных энтальпий образования хлоридов элементов в пределах III группы

свойств от порядкового номера элемента является плавной в ряду В-Al-Sc-Y-La, а в подгруппе IIIA она претерпевает резкое изменение при переходе от Al к Ga (рис. 3.73).

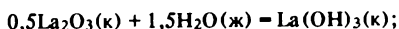
Рассматриваемые элементы являются очень активными металлами, по многим свойствам напоминающими магний и кальций.

Актиний — радиоактивный элемент, наиболее долгоживущий его изотоп ^{227}Ac имеет период полураспада 21,77 года.

Свойства оксидов $\text{Э}_2\text{O}_3$ и гидроксидов $\text{Э}(\text{OH})_3$ элементов подгруппы IIIB закономерно изменяются при переходе от Sc к Ac. Гидроксид $\text{Sc}(\text{OH})_3$ — слабое основание с признаками амфотерности, а $\text{La}(\text{OH})_3$ — неамфотерный гидроксид, сильное основание, напоминающее $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Подобно CaO, оксид лантана быстро реагирует с водой, выделяя значительное количество теплоты:



$$\Delta H^\circ = -58 \text{ кДж}$$



$$\Delta H^\circ = -77 \text{ кДж}$$

Рассматриваемые металлы вытесняют водород из кислот. При растворении скандия в разб. HNO_3 образуется NH_4NO_3 :

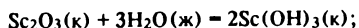


При нагревании металлы подгруппы IIIB реагируют с кислородом, образуя $\text{Э}_2\text{O}_3$, с азотом, давая ЭN, и с многими другими веществами.

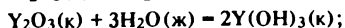
Sc, Y и La склонны к комплексообразованию, причем в пределах подгруппы координационные числа элементов растут: если для Sc типично к.ч. 6, то у Y и La оно достигает 8 и 9. Соли этих элементов ЭF_3 , $\text{Э}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Э}_2(\text{CO}_3)_3$, $\text{Э}(\text{NO}_3)_3$ образуют с соответствующими солями щелочных металлов комплексные соединения вида $\text{M}_n^+[\text{ЭF}_{n+3}]$ ($n=1, 2, 3$), $\text{M}_3^+\text{ЭX}_3$ ($\text{X}=\text{SO}_4^{2-}, \text{CO}_3^{2-}, \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$), $\text{M}^+[\text{ЭX}_2]$ ($\text{X}=\text{SO}_4^{2-}, \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$), $\text{M}_2^+[\text{Э}(\text{NO}_3)_5]$. Эти комплексы в растворах сравнительно легко диссоциируют, они ближе к двойным солям. Наиболее устойчивы фтороскандиаты $\text{M}_3^+[\text{ScF}_6]$. В кристаллогидратах и водных растворах существуют аквакомплексы $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Y}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$, $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$.

5. Соединения. При нагревании с водородом Sc, Y, La образуют гидриды ЭH_2 (при недостатке водорода) и ЭH_3 (при избытке H_2). Эти соединения представляют собой твердые вещества серого или черного цвета, электропроводны. Гидриды ЭH_2 имеют решетку флюорита (CaF_2), а ЭH_3 — это фазы внедрения атомов H в структуру ЭH_2 . Гидриды ЭH_2 элементов IIIB подгруппы в отличие от гидридов других d-элементов легко окисляются кислородом и реагируют с водой с выделением H_2 (подобно гидридам s-элементов).

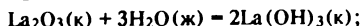
Тугоплавкие оксиды скандия, иттрия и лантана $\text{Э}_2\text{O}_3$ образуются при нагревании металлов с кислородом, а также при прокаливании гидроксидов $\text{Э}(\text{OH})_3$ и солей $\text{Э}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Э}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Э}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Усиление основных свойств оксидов металлов подгруппы IIIB отвечает возрастанию скорости взаимодействия их с разбавленными кислотами в ряду Sc_2O_3 — Y_2O_3 — La_2O_3 ; это соответствует и следующим данным:



$$\Delta G^\circ = 5 \text{ кДж}$$

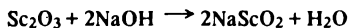


$$\Delta G^\circ = -68 \text{ кДж}$$



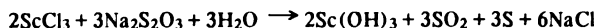
$$\Delta G^\circ = -154 \text{ кДж}$$

В реакции сплавления Sc_2O_3 со щелочью проявляются амфотерные свойства этого оксида



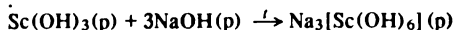
Оксиды Y_2O_3 и La_2O_3 практически неамфотерны.

Студнеобразные белые осадки гидроксидов $\text{Э}(\text{OH})_3$ образуются при обработке солей Э^{3+} растворами щелочей или водным аммиаком. Гидроксид скандия можно получить из соли Sc^{3+} также гидролитическим осаждением тиосульфатом:



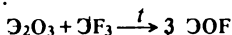
Это окислительно-восстановительная реакция, на которой основано количественное (гравиметрическое) определение скандия.

Гидроксид скандия амфотерен и подобно $\text{Al}(\text{OH})_3$ растворяется в избытке раствора щелочи с образованием комплексной соли:

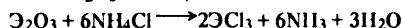


Фториды ЭF_3 малорастворимы в воде; их получают действием фторидов щелочных металлов в растворе на соли Sc, Y, La.

При взаимодействии фторидов с оксидами элементов IIIБ группы образуются оксиды-фториды ЭOF :



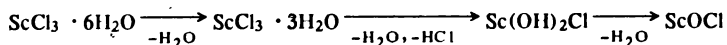
Хлориды ЭCl_3 можно получить прямым синтезом, действием HCl на сульфиды $\text{Э}_2\text{S}_3$, действием хлора на карбиды ЭC_2 или на нагретую смесь $\text{Э}_2\text{O}_3$ с углеродом, а также нагреванием $\text{Э}_2\text{O}_3$ с NH_4Cl :



Рассматриваемые ЭCl_3 с хлоридами некоторых металлов образуют двойные соли.

Бромиды ЭBr_3 получают при действии газообразного HBr на ЭCl_3 или $\text{Э}_2\text{S}_3$. Иодиды ЭI_3 образуются при взаимодействии металлов подгруппы IIIБ с I_2 , ЭCl_3 с $\text{HI}(\text{r})$, $\text{Э}_2\text{O}_3$ с NH_4I . Хлориды, бромиды, иодиды элементов подгруппы IIIБ хорошо растворимы в воде, образуют кристаллогидраты.

При термическом разложении кристаллогидратов ЭCl_3 получают оксиды-хлориды, растворимые в концентрированных кислотах:



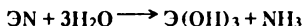
Сульфиды металлов подгруппы IIIБ $\text{Э}_2\text{S}_3$ образуются при взаимодействии этих металлов с серой или сульфатов $\text{Э}_2(\text{SO}_4)_3$ с углеродом (при нагревании). Известны также оксиды-сульфиды $\text{Э}_2\text{O}_2\text{S}$.

Сульфаты $\text{Э}_2(\text{SO}_4)_3$ получают по реакции $\text{Э}_2\text{O}_3$, $\text{Э}(\text{OH})_3$ и $\text{Э}_2(\text{CO}_3)_3$ с H_2SO_4 ; они образуют кристаллогидраты, легко растворимые в воде.

Нитраты $\text{Э}(\text{NO}_3)_3$ получают, действуя HNO_3 на металлы или их оксиды. Высшие кристаллогидраты имеют состав $\text{Э}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Э} = \text{Y, La}$), $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. При нагревании нитраты и их кристаллогидраты превращаются в основные нитраты, а затем в оксиды (при этом выделяются NO_2 и O_2).

Карбонаты $\text{Э}_2(\text{CO}_3)_3$ образуются при обработке растворов $\text{Э}(\text{NO}_3)_3$ карбонатами натрия или калия или при взаимодействии $\text{Э}(\text{OH})_3$ с CO_2 . Известны также основные карбонаты.

Нитриды ЭN образуются при взаимодействии металлов или гидридов ЭH_3 с азотом, а также при сильном нагревании карбидов Sc, Y, La с N_2 и $\text{Э}_2\text{O}_3$ с C и N_2 . Нитриды иттрия и лантана разлагаются водой:



Карбид лантана LaC_2 получают как и другие карбиды взаимодействием La_2O_3 с углеродом при высокой температуре. Он легко взаимодействует с

водой с образованием $\text{La}(\text{OH})_3$ 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 как металл сочетает высокую теплостойкость с легкостью, прочностью и значительной химической и коррозионной стойкостью. Поэтому он весьма перспективен как конструкционный материал (в авиа- и ракетостроении) и как легирующая добавка (в металлургии). Однако пока скандий еще не нашел широкого применения вследствие высокой его стоимости.

Иттрий, обладающий малым сечением захвата нейтронов, используется как компонент конструкционных материалов ядерных реакторов. Малые количества иттрия улучшают легирующее действие различных металлов (Cr, W, Mo и др.). Небольшая добавка ($\approx 0,4\%$) мишметалла к нихрому значительно увеличивает срок его службы (приблизительно в 10 раз при 1000°C).

Значительное применение находят соединения Sc, Y и La. Оксиды $\text{Э}_2\text{O}_3$ и другие соединения используют как катализаторы. Оксид иттрия — высокоогнеупорный материал, разработана технология изготовления керамических изделий из Y_2O_3 , в том числе и совершенно прозрачных. Прозрачная керамика — твердый раствор оксидов тория и иттрия — выдерживает нагревание до 2200°C . Оксиды 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 иттрий.

Дополнение

Скандий*

$w = 0$

$\alpha = \text{Sc}$ — реш. Mg, $d(\text{Sc}—\text{Sc}) = 320$ пм, при 1335°C , превращается в $\beta = \text{Sc}$, реш. Cu.
 $\text{ScC}(\kappa)$, $\text{Sc}_4\text{C}_3(\kappa)$.

$w = +3$

Sc_2O_3 — реш. Mn_2O_3 , т. пл. 2300°C ; $\text{Sc}(\text{OH})_3$, $\text{PP} = 10^{-38}$, при 250°C превращается в $\text{ScO}(\text{OH})$.

Галогениды. Межатомное расстояние $d(\text{Sc}—\text{Г})$ в газообразных ScF_3 : 191 пм (F), 232 пм (Cl), 247 пм (Br), 268 пм (I). ScF_3 — т. пл. 1530°C ; ScCl_3 — т. пл. 960°C (под давлением), т. кип. 965°C . ScBr_3 — т. пл. 960°C (под давлением), т. кип. 929°C (возг.); ScI_3 — т. пл. 945°C (под давлением), т. кип. 910°C (возг.). ScCl_3 , ScBr_3 , ScI_3 образуют кристаллогидраты с 6 молекулами H_2O .

$\text{Sc}_2\text{S}_3(\kappa)$ — желтый, полностью гидролизуется; ScN — реш. NaCl, т. пл. 2650°C , не раств. в кислотах и щелочах.

Ацетилацетонат скандия $\text{Sc}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ — т. пл. 187°C , возг. в вакууме при 200°C , не раств. в H_2O (в отличие от аналогичных соединений РЗЭ).

8.2. ПОДГРУППА IVB (ТИТАН, ЦИРКОНИЙ, ГАФНИЙ, КУРЧАТОВИЙ)

1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения. Для Ti характерны степени окисления $+3(\text{TiCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ и особенно $+4(\text{TiO}_2, \text{TiCl}_4, \text{TiOSO}_4, \text{BaTiO}_3)$; Zr и Hf в своих соединениях обычно проявляют степень окисления $+4[\text{ZrO}_2, \text{ZrCl}_4, \text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}, \text{ZrO}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$.

* Соединения иттрия и лантана аналогичны соединениям лантаноидов, дополнительный материал о них приведен в гл. 9.

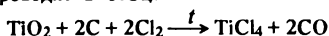
Курчатовий Ku – радиоактивный элемент, синтезированный с помощью ядерной реакции плутония с неоном. Получено несколько изотопов курчатовия, из них наибольший период полураспада (65 с) у ^{261}Ku .

2. **Природные ресурсы.** Содержание в земной коре составляет Ti 0,57%, Zr $1,7 \cdot 10^{-2}\%$, Hf $3,2 \cdot 10^{-4}\%$. Таким образом, титан довольно распространен (в земной коре его больше, чем углерода), а цирконий и гафний – сравнительно редкие элементы.

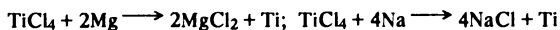
Данные элементы встречаются только в виде соединений. Основными минералами, содержащими титан, являются TiO_2 , который встречается в различных формах – рутил, брукит, анатаз, а также ильменит FeTiO_3 и титаномагнетит $\text{FeTiO}_3 \cdot x\text{Fe}_3\text{O}_4$. Важнейшие минералы циркония – это бадделит ZrO_2 , циркон ZrSiO_4 . Гафний частично замещает U^{+3} в тортейтите $(\text{Sc}, \text{Y})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ и является постоянным спутником циркония в его минералах (от 0,5 до 4% по отношению к содержанию циркония).

3. **Получение.** В производстве титана титановые руды обогащают комплексными методами, включающими гравитационное обогащение и магнитную сепарацию. Если сырьем является ильменит FeTiO_3 , то его обрабатывают конц. 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 чугуны и шлаки, богатые TiO_2 (до 90%).

Выделенный TiO_2 переводят в TiCl_4 :



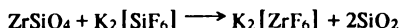
Из TiCl_4 получают металлический титан восстановлением магнием или натрием:



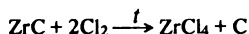
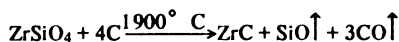
Процесс ведут в реакторах из хромоникелевой стали в атмосфере аргона при 800–900° С. Непрореагировавший Mg и MgCl_2 удаляют вакуумной отгонкой при 1000° С, Na и NaCl – растворением в воде (с небольшой добавкой HCl).

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).

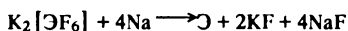
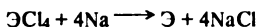
Для получения циркония и гафния концентраты их силикатов разлагают спеканием с CaO или CaCO_3 (продукты спекания обрабатывают конц. H_2SO_4), сплавлением с NaOH или Na_2CO_3 , спеканием с фторосиликатом калия:



а также путем карбидизации (в результате которой образуется летучий при высокой температуре монооксид кремния) и последующего хлорирования:



Металлические Zr и Hf получают натрийтермическим восстановлением хлоридов ZrCl_4 или комплексных фторидов:



Необходимость применения металлотермического восстановления галогенидов при получении Ti, Zr, Hf обусловлена очень большой прочностью их оксидов, нитридов, карбидов.

Разделение соединений циркония и гафния осуществляется труднее, чем соединений любых соседних элементов, включая лантаноиды, так как их химические свойства ближе друг к другу, чем у всех остальных пар родственных элементов (рис. 3.74). Химическое сходство Zr и Hf обусловлено очень

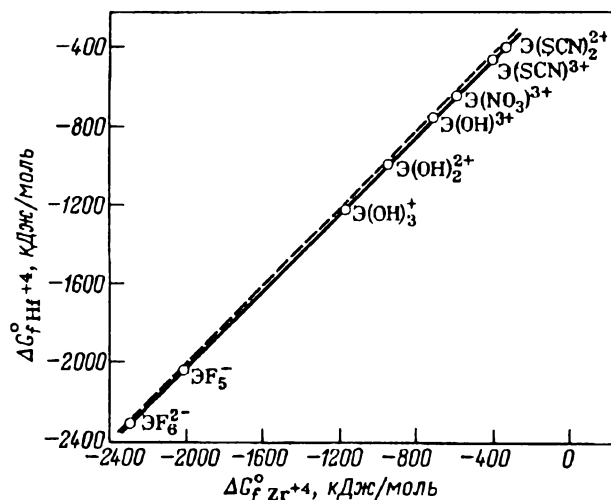
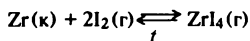


Рис. 3.74. Взаимосвязь между стандартными энергиями Гиббса образования комплексных ионов, содержащих Zr^{+4} , Hf^{+4} в водном растворе. Прямая почти совпадает с пунктирной линией, отвечающей равенству величин ΔG_f^0 .

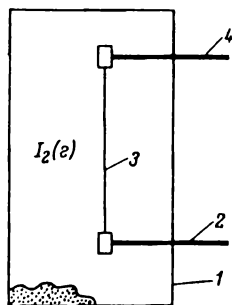
близкими значениями радиусов атомов и ионов. Хотя электронов в атоме Hf больше, чем в атоме Zr, но вследствие лантаноидного сжатия атомных оболочек гафния радиусы его атома и ионов почти такие же, как радиусы атома и соответствующих ионов циркония (см. табл. 1.3 и 1.5.).

Для отделения циркония от гафния применяют дробную кристаллизацию комплексных фторидов $\text{K}_2[\text{ZrF}_6]$ и $\text{K}_2[\text{HfF}_6]$, ректификацию летучих соединений ЭС_4 и других, ионный обмен, селективную экстракцию (последний метод наиболее широко применяют в промышленности).

Ван Аркель и де Бур (Голландия, 1924 г.) разработали оригинальный метод получения очень чистого циркония. Это так называемый метод иодидной очистки, который основан на реакции



Реакцию ведут в вакууме (0,01 Па); до 200°C образуется ZrI_4 , выше 200°C — ZrI_2 . В настоящее время этот метод используется и для получения других элементарных веществ высокой чистоты (Ti, Si, В и др.)



На рис. 3.75 показана схема устройства для проведения иодидной очистки. В камеру помещают подлежащий очистке цирконий в смеси с небольшим количеством иода. При слабом нагревании ($\approx 300^\circ\text{C}$) образуется летучий иодид ZrI_4 , который разлагается

Рис. 3.75. Схема устройства для проведения иодидной очистки циркония:

1 — камера для загрузки загрязненного металла (порошка); 2, 4 — токоподводы; 3 — нагреваемая проволока из чистого Zr

Таблица 3.7. Некоторые свойства титана, циркония и гафния

Металл	Т.пл., °С	Т.кип., °С	ρ , г/см ³	Стандартный электродный потенциал φ° , В
Ti	1668	3260	4,51	-1,75 (Ti^{3+}/Ti)
Zr	1855	4330	6,51	-1,43 (Zr^{4+}/Zr)
Hf	2222	5400	13,31	-1,57 (Hf^{4+}/Hf)

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 I₂, 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 $3d^2 4s^2$, Zr $4d^2 5s^2$, Hf $4f^4 5d^2 6s^2$. Не являясь аналогами германия, олова и свинца в состоянии $n=0$, Ti, Zr и Hf проявляют черты сходства с ними в состоянии $n=4$. На одном примере это показывает рис. 3.76. 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. 3.73).

Если для элементов подгруппы IVA характерны степени окисления 2 и 4, то для элементов побочной подгруппы характерны значения n , равные 2, 3, 4. Соединений Ti^{+2} (O—Ti, Hf, Zr) 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 хлорид TiCl_2 устойчив даже при сравнительно высокой температуре ($\Delta G_f^\circ = -473$ кДж/моль). Соединения Ti^{+2} получают путем восстановления соединений Ti^{+3} и Ti^{+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 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$; его строение рассмотрено в разд. 2.7.

Соединений Zr^{+3} и Hf^{+3} известно мало.

Наиболее многочисленны соединения Ti^{+4} , как простые, так и комплексные. Они наиболее стабильны.

Зависимость, представленная на рис. 3.77, показывает, что энтальпии образования различных соединений титана и циркония уменьшаются по абсолютному значению при понижении степени окисления элемента и что изменение ΔH_f° (а также ΔG_f°) в сопоставляемых рядах $\text{Ti}^{+4} - \text{Zr}^{+4} (\text{Ti}^{+3}, \text{Ti}^{+2})$ происходит закономерно.

Стабильность соединений Ti^{+2} и Ti^{+3} в пределах подгруппы IVB снижается, а для соединений Ti^{+4} растет. Поэтому, если Ti^{+4} сравнительно легко восстанавливается до низшей степени окисления, то Zr и Hf почти во всех соединениях четырехвалентны. Этим элементы подгруппы IVB отличаются от элементов подгруппы германия, для которых характерно усиление тенденции к переходу $\text{Ti}^{+4} \rightarrow \text{Ti}^{+2}$ с ростом порядкового номера элемента.

активность оксидов. Так, TiO — основной оксид (растворяется в разбавленных кислотах), TiO_2 — амфотерный оксид, с небольшим преобладанием кислотных свойств.

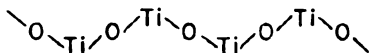
При переходе от Ti к Hf основные свойства оксидов усиливаются.

Повышение степени окисления элемента отвечает уменьшению степени ионности связи в его соединениях. Так, если дигалогениды ЭГ_2 (например, TiCl_2) сходны с солями, то тригалогениды $\text{ЭГ}_3(\text{TiCl}_3)$ имеют менее ионный характер, подвергаются частичному гидролизу, а тетрагалогениды $\text{ЭГ}_4(\text{TiCl}_4)$ близки к ковалентным соединениям, легкоплавки, их расплав не проводит ток и подвергаются значительному гидролизу.

С ростом степени окисления элементов подгруппы IVB усиливается их тенденция к комплексообразованию. Так, если для Ti^{+2} известно несколько комплексных соединений, то Ti^{+4} образует много таких соединений.

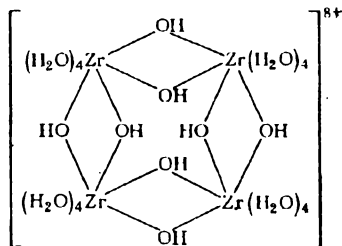
Склонность соединений Э^{+4} к гидролизу велика, но в пределах подгруппы IVB она снижается (в связи с усилением основных свойств). Так, соединения Ti^{+4} в разбавленных растворах практически полностью гидролизуются (образуется $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), а соединения Zr^{+4} и Hf^{+4} подвергаются лишь частичному гидролизу с образованием оксосолей, содержащих группы ZrO^{+2} , HfO^{+2} , а также $\text{Zr}_2\text{O}_3^{+2}$ и $\text{Hf}_2\text{O}_3^{+2}$ (старые названия этих групп — цирконил, дицирконил и т. п.).

При неполном гидролизе растворимых соединений Ti^{+4} образуются соли, содержащие группу $(\text{TiO})_n^{+2n}$, имеющую цепное строение



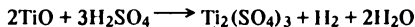
Прочность TiO и аналогичных групп обусловлена образованием донорно-акцепторных связей $\text{Э} \equiv \text{O}$ за счет незаполненной d -орбитали атома Э и свободной электронной пары атома кислорода.

Гидролиз производных Zr^{+4} и Hf^{+4} сопровождается также образованием многоядерных комплексов, например установлено, что в кристаллической решетке $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ содержатся катионы $[\text{Zr}_4(\text{H}_2\text{O})_{16}(\text{OH})_8]^{8+}$, имеющие строение

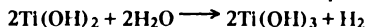


5. Соединения. Металлоподобные гидриды титана, циркония и гафния получают нагреванием порошкообразных металлов в атмосфере водорода. Это нестехиометрические соединения, состав наиболее богатых водородом фаз близок к выражаемому формулой ЭH_2 .

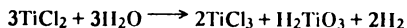
Моноксид титана TiO (золотистая окраска) образуется при высокотемпературном восстановлении TiO_2 (действием Mg , Zn , C , Ti) или нагреванием TiC с ZnO . Моноксид титана окисляется конц. H_2SO_4 :



Нерастворимый в воде черный гидроксид $\text{Ti}(\text{OH})_2$ получают по реакции TiG_2 со щелочами. Это сильный восстановитель, медленно реагирует с водой:



Известны дифториды 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 оксид-хлорид титана $TiOCl_2$. Дихлорид титана легко окисляется, в том числе в воде с образованием трихлорида титана и титановой кислоты:

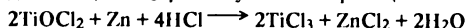


Менее стабильный $ZrCl_2$ образуется при нагревании циркония в среде газообразного $ZrCl_4$.

Дибромиды $ZrBr_2$ получают при нагревании $ZrBr_3$, при более высокой температуре $ZrBr_2$ переходят в $Zr + ZrBr_4$. Иодид титана TiI_2 образуется при диспропорционировании TiI_3 и восстановлении TiI_4 под действием Al . Диiodид циркония ZrI_2 неустойчив, разлагается на Zr и ZrI_4 . Диiodид гафния HfI_2 не получен.

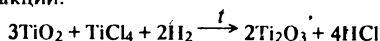
Известен сульфид TiS , образующийся при восстановлении TiS_2 и Ti_2S_3 под действием H_2 , а также при восстановлении $TiCl_4$ под действием H_2S .

Соединения Ti^{+3} в растворе получают восстановлением соединений Ti^{+4} активными металлами в кислой среде или электрохимическим методом восстановления (на катоде). Так, $TiCl_3(p)$ получают по реакции:



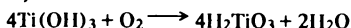
Ион $Ti^{+3}(p)$ имеет красно-фиолетовую окраску (в водном растворе образуется аквакомплекс $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$). Соединения Ti^{+3} медленно восстанавливают воду, при этом образуются H_2 и соединения Ti^{+4} .

Оксид Ti_2O_3 получают высокотемпературным восстановлением TiO_2 (с помощью C) или по реакции:

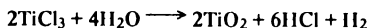


При нагревании Ti_2O_3 на воздухе и кипячении с HNO_3 он переходит в TiO_2 . Оксиды Zr_2O_3 и Hf_2O_3 неизвестны.

При обработке растворов соединений Ti^{+3} щелочью образуется фиолетовый гидроксид $Ti(OH)_3$. Это вещество легко окисляется:



Получены галогениды TiF_3 , ZrF_3 и $HfBr_3$. Трифторид TiF_3 образуется при растворении титана в галогеноводородной кислоте или при высокотемпературном восстановлении TiF_4 (под действием Si , Mg), $TiCl_3$ — при восстановлении $TiCl_4$ (под действием H_2 при нагревании), $ZrCl_3$ — при восстановлении $ZrCl_4$ (под действием алюминия). При нагревании $TiCl_3$ диспропорционирует на $TiCl_2 + TiCl_4$, легко реагирует с галогенами, образуя тетрагалогениды TiF_4 , окисляется во влажном воздухе:



Трибромид титана $TiBr_3$ образуется при растворении титана в концентрированной кислоте HBr или при восстановлении $TiBr_4$ цинком в кислой среде. Трибромид циркония $ZrBr_3$ получают восстановлением $ZrBr_4$ (под действием Al , H_2), трибромид гафния $HfBr_3$ — восстановлением $HfBr_4$ (под действием Al , H_2). Иодид TiI_3 образуется при электрохимическом восстановлении TiI_4 в растворе, содержащем HI .

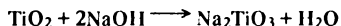
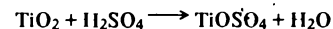
Известен ряд других соединений Ti^{+3} , в том числе сульфид Ti_2S_3 (образуется при взаимодействии TiS_2 с H_2 или TiO_2 с H_2S при сильном нагревании), сульфат, ряд комплексных соединений, например $K_3[TiCl_6]$, и др.

Соединения Zr^{+3} и Hf^{+3} менее стойки, чем соединения Ti^{+3} . Трихлорид $ZrCl_3$ (так же, как и $ZrCl_2$) существует только в сухом состоянии.

Соединения Zr^{+4} подгруппы IVB наиболее устойчивы и имеют наибольшее практическое значение. Возможные формы Zr^{+4} : гидратированные катионы Zr^{+4} , группы ZO^{+2} , $Zr_2O_3^{+2}$, анионы $ZO_3^-(Ti, Zr)$, $ZO_4^{4-}(Ti, Zr)$, ZF_6^{2-} , ZCl_6^{2-} , $[Z(SO_4)_3]^{2-}$ и др.

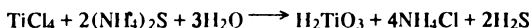
Диоксиды ЭО_2 получают прокаливанием кислот $\text{H}_2\text{ЭО}_3$ и некоторых солей, содержащих ЭО^{2+} .

В пределах подгруппы IVB наблюдается усиление основных свойств ЭО_2 и ослабление их окислительной активности. Так, TiO_2 растворяется в конц. 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), реагируют с оксидами $\text{MO}(\text{M}^{2+}\text{TiO}_3)$:



Оксид циркония ZrO_2 растворяется в конц. 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 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ адсорбировать щелочи. Все гидратированные оксиды ЭО_2 подгруппы IVB (в отличие от оксидов элементов главной подгруппы) образуют сравнительно устойчивые пероксидные соединения (см. ниже).

Известны две кислоты Ti^{+4} — студнеобразная амфотерная ортотитановая (α -титановая) H_4TiO_4 и более инертная метатитановая (β -титановая) H_2TiO_3 (приведенные формулы условны, состав кислот соответствует $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). Первая кислота образуется при обработке щелочами и карбонатами 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 гидролизующимися веществами в растворе, например:

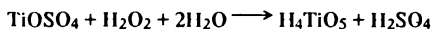


H_4TiO_4 и H_2TiO_3 — очень слабые кислоты. α -Титановая кислота растворяется в неорганических кислотах, а H_2TiO_3 — только в HF и при нагревании в конц. H_2SO_4 . При длительном хранении H_4TiO_4 переходит в H_2TiO_3 . При сплавлении со щелочами H_2TiO_3 образует в зависимости от количества щелочи орто-, мета- или полититанаты.

Амфотерная α -циркониевая кислота (гидроксид циркония) $\text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} (x > 1)$ получается при обработке на холоду растворов солей Zr^{+4} щелочью, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ и другими веществами; β -циркониевая кислота $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ 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_2^+ZrO_4 , при недостатке M^+OH образуются метацирконаты M_2^+ZrO_3 и различные полицирконаты.

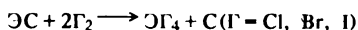
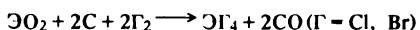
Гидроксид гафния $\text{Hf}(\text{OH})_4$ образуется при глубоком высокотемпературном гидролизе солей Hf^{+4} , а также при их взаимодействии со щелочами. Это амфотерное соединение. Большинство титанатов, цирконатов и гафнатов нерастворимы в воде, те же, которые хорошо растворимы, подвергаются практически полному гидролизу.

Монопероксокислоты $\text{H}_4\text{ЭО}_5$ получают при взаимодействии H_2O_2 с растворами солей, содержащих Э^{+4} :

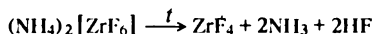


На образовании кислоты H_4TiO_5 , имеющей светло-оранжевую окраску, основано колориметрическое определение титана. Известны и другие пероксо-соединения, в частности $\text{K}_2[\text{Э}(\text{O}_2)(\text{SO}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

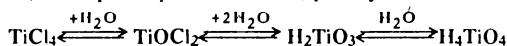
Тетрагалогениды ЭГ_4 образуются при взаимодействии металлов с галогенами. Однако для их получения удобнее пользоваться другими реакциями, в частности высокотемпературными процессами:



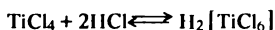
Тетрафторид циркония ZrF_4 получают путем разложения комплексной соли (ее получение см. выше):



Все ЭГ_4 ($G = Cl, Br, I$) в растворах сильно гидролизуются:



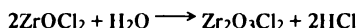
В очень концентрированных растворах ЭГ_4 образуют комплексы с HG :



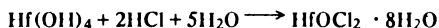
Галогениды ЭГ_4 элементов подгруппы IVB – активные кислоты Льюиса, склонны к реакциям присоединения, образуют аддукты с другими веществами, например $TiCl_4 \cdot POCl_3$, $TiCl_4 \cdot 2(C_2H_5)_2O$.

Известно много галогенсодержащих комплексных соединений $M_2^{\frac{1}{2}}[TiG_6]$ ($G = F, Cl, Br$), $M^{2+}[TiF_6]$, $M_2^{\frac{1}{2}}[ZrF_6]$, $M_2^{\frac{1}{2}}[ZrF_7]$, $M_4^{\frac{1}{2}}[ZrF_8]$, $M_2^{\frac{1}{2}}[HfF_6]$, $M_4^{\frac{1}{2}}[HfF_8]$. Указанные соли получают взаимодействием ЭГ_4 с M^+G и $M^{+2}G_2$. Устойчивость $H_2[ЭГ_6]$ растет при переходе от Ti к Hf и снижается при переходе от F к I .

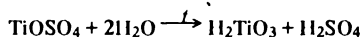
Известны оксиды-галогениды (соединения титанила, цирконила), например $ZrOCl_2$, и соединения, дицирконила и дигафнила $Zr_2O_3G_2$, например $Zr_2O_3G_2$ ($G = Cl, Br$). Их получают различными способами, например:



или при концентрировании раствора, полученного по реакции

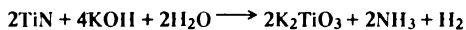
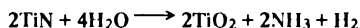


Оксосоли титана и циркония устойчивы в кислой среде, в нейтральной среде из них осаждаются ортокислоты H_4EO_4 , а при кипячении – метакислоты H_2EO_3 , например:

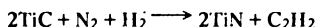


Сульфиды TiS_2 и ZrS_2 образуются при взаимодействии металлов с серой, при сильном нагревании $ЭO_2$ с CS_2 и $ЭCl_4$ с H_2S .

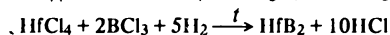
Нитриды $ЭN$ можно получить не только прямым синтезом, но и высокотемпературным взаимодействием карбидов $ЭC$ с N_2 и H_2 , оксидов $ЭO_2$ с C и N_2 . Химически инертный нитрид титана лишь при сильном нагревании реагирует с водяным паром и щелочами:



Карбиды $ЭC$ получают высокотемпературным синтезом и взаимодействием $ЭO_2$ с углеродом. При высокой температуре карбиды реакционноспособны, например:



Бориды $ЭB_2$ получают прямым синтезом. Известны ZrB_2 и ZrB_4 . Борид гафния HfB_2 получен при взаимодействии $HfCl_4$ с BCl_3 (или BBr_3) и H_2 :



Нитриды, карбиды и бориды Ti, Zr, Hf – твердые, тугоплавкие и химически стойкие соединения.

6. Применение. Титан и его сплавы – очень ценный конструкционный материал. Они отличаются высокой прочностью, легкостью, тугоплавкостью, химической стойкостью при обычной температуре. Титан используют также в качестве легирующей добавки и как вещество, связывающее кислород, азот, водород и другие примеси в металле в малорастворимые соединения (послед-

ние удаляются в шлак). Сплав ферротитан добавляют в специальные марки сталей для повышения их коррозионной стойкости и механической прочности при высоких температурах; ферротитан получают алюмотермическим восстановлением концентрата FeTiO_3 , предварительно обожженного (для удаления серы). Уникальную коррозионную стабильность титана можно показать на следующем примере: пластинка из него, находящаяся в течение 10 лет в морской воде, совершенно не подвергалась разрушению; в этом отношении титан по стойкости не уступает платине. Сплавы титана используют как материал при изготовлении сверхзвуковых самолетов (сплавы алюминия при больших скоростях нагреваются в результате трения о воздух и утрачивают механическую прочность).

Благодаря высокой прочности титана и его исключительной инертности по отношению к плазме крови и веществам, вырабатываемым организмом человека, он используется как материал для протезирования (протезы костей, арматура искусственных сердечных клапанов и др.).

Очень твердые материалы на основе TiC и карбонитрида титана (шестехлорметрическое соединение титана с углеродом и азотом), часто в сочетании с WC , идут на изготовление сверл, резцов и т. д.). Карбид титана применяют для удаления кислорода из стали; нитрид титана — для шлифовки драгоценных камней. Из TiB_2 и его сплавов изготавливают детали турбин, турбогенераторов и ракет.

Оксид 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 сероводорода. Лакокрасочная промышленность потребляет $\approx 60\%$ 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. Из титаната BaTiO_3 изготавливают электрические конденсаторы большой емкости (он обладает очень высокой диэлектрической проницаемостью). Соли титана служат в качестве протравы тканей и кожи, их применение как дубящих веществ основано на способности к комплексообразованию с многоосновными органическими кислотами.

Хлорид титана в смеси с триэтилалюминием является катализатором полимеризации этилена (катализатор Циглера и Натта).

Цирконий — конструкционный материал 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.

Карбид циркония 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 крупных, совершенно прозрачных кристаллов ZrO_2 с примесью HfO_2 — фианитов (названы так в честь Физического института им. П. Н. Лебедева АН СССР — ФИАН). Фианиты имеют очень высокий показатель преломления, они твердые, прочные и исключительно химически стойкие. Их применяют в технике и для изготовления украшений.

Гафний используется для изготовления регулировочных стержней и защитных устройств атомных реакторов. Сплав, состоящий из 80% TaC и 20% HfC , — наиболее тугоплавкий из твердых веществ (т. пл. 4215°C), изделия из этого материала обладают максимальной термостойкостью.

Дополнение

$w = 0$

Для Ti, Zr, Hf известны α -форма (реш. Mg) и β -форма (реш. α -Fe), температура перехода $\alpha \rightarrow \beta$ равна 882°C (для Ti), 862°C для Zr и 1950°C для Hf.

Халькогениды $\text{TiO}(\kappa) (\text{O} = \text{S} = \text{Te})$; $\text{Ti}_2\text{O}_3(\kappa)$, $\text{TiO}_2(\kappa)$ обладают металлической проводимостью; $\text{Zr}_2\text{O}_3(\kappa)$ – полупроводник, Hf_2O_3 , HfS_2 – диэлектрики.

Нитриды $\text{TiN}(\kappa)$, $\text{ZrN}(\kappa)$, $\text{HfN}(\kappa)$ – реш. NaCl, бронзового цвета, т. пл. соответственно ≈ 3000 , ≈ 2990 , $\approx 3600^\circ\text{C}$, очень твердые, обладают металлической проводимостью; $\text{Zr}_3\text{N}_4(\kappa)$, $\text{Zr}_3\text{N}_4(\kappa)$.

Карбиды. TiC , ZrC , HfC – реш. NaCl, т. пл. соответственно 2781 , ≈ 3800 , 3190°C , очень твердые, обладают металлической проводимостью.

$w = +1$

Галогениды. $\text{ZrCl}(\kappa)$, $\text{HfCl}(\kappa)$ – черные, слоистая графитоподобная реш., слои имеют строение ...MMCICIM...

$w = +2$

Оксид $\text{TiO}_1 \pm x$ – реш. NaCl, т. пл. 1750°C .

Галогениды. $\text{TiF}_2(\text{F} = \text{Cl} - \text{I}) (\kappa)$ – черные, реш. CdI_2 ; $\text{ZrF}_2(\kappa)$; $\text{ZrCl}_2(\kappa)$ – черный; $\text{ZrI}_2(\kappa)$ – черный.

Сэндвичи. $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ – темно-зеленый, т. пл. 173°C , при действии N_2 образуется $[\text{Ti}(\text{N}_2)(\text{C}_5\text{H}_5)_2]_2$; $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_2$ – красный, т. пл. 90°C (с разл.).

$w = +3$

Оксид Ti_2O_3 – фиолетовый, реш. корунда, т. пл. $\approx 1900^\circ\text{C}$.

Галогениды. $\text{TiF}_3(\kappa)$ – фиолетовый, при 950°C разл. на Ti и TiF_4 ; $\text{TiCl}_3(\kappa)$ – фиолетовый, возг. при 400°C ; $\text{TiCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\kappa)$; $\text{TiBr}_3(\kappa)$ – черный; $\text{TiBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – т. пл. 115°C ; $\text{TiI}_3(\kappa)$ – черный;

$\text{ZrCl}_3(\kappa)$ – темно-зеленый; $\text{ZrBr}_3(\kappa)$ – черный; $\text{ZrI}_3(\kappa)$ – темно-фиолетовый; $\text{HfI}_3(\kappa)$ – черный.

Сэндвичи. $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_3(\kappa)$ – зеленый, возг.; $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}$ – коричневый, т. пл. 283°C .

Цианотитанат калия $\text{K}_3[\text{Ti}(\text{CN})_6] (\kappa)$.

Соли титана (III). $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3(\kappa)$ – зеленый; квасцы $\text{MTi}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} (\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs})$ – красные.

$w = +4$

Оксиды. TiO_2 (рутил) – т. пл. 1870°C ; т. кип. $\approx 3000^\circ\text{C}$; ZrO_2 (бадделит) – т. пл. 2700°C ; HfO_2 – т. пл. 2900°C . Перовскит CaTiO_3 (рис. 3.78).

Галогениды. $\text{TiF}_4(\kappa)$ – т. кип. 283°C ; $\text{TiF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; TiCl_4 – бесцветный, т. пл. -23°C , т. кип. 136°C ; TiBr_4 – желтый, т. пл. 40°C , т. кип. 231°C ; TiI_4 – т. пл. 150°C , т. кип. 377°C .

ZrF_4 , ZrCl_4 , ZrBr_4 , ZrI_4 – т. возг. соответственно 903 , 331 , 357 , 431°C , т. пл. (под давлением) 912 , 437 , 450 , 499°C .

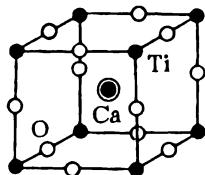


Рис. 3.78. Элементарная ячейка кристаллической решетки перовскита

HfF_4 — т. пл. 1025°C ; HfCl_4 — т. пл. 432°C , т. возг. 317°C ; HfBr_4 — т. пл. 420°C , т. возг. 322°C ; HfI_4 — т. возг. 392°C .

Соли титана(IV) $\text{Ti}(\text{ClO}_4)_4$ — т. пл. 85°C , разл. при 110°C ; $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2(\text{к})$; $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$ — т. пл. 58°C .

Оксосоли титана. $\text{TiO}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, TiOF_2 — желтый, разл. при 146°C на TiO_2 и TiF_4 ; TiOCl_2 — желтый, разл. при 180°C ; TiOI_2 — коричневый, разл. при 105°C ; $\text{TiO}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — красный.

Оксосоли циркония и гафния. $\text{ZrO}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$; $\text{HfO}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ — мало раств. в H_2O ; $\text{ZrO}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; $\text{Zr}_2\text{O}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{Hf}_2\text{O}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{Zr}_2\text{O}_3\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{Hf}_2\text{O}_3\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Реш. оксо-солей титана, циркония и гафния состоит из полимерных цепей $-\text{O}-\text{O}-\text{O}-$, связанных анионами; вокруг атомов O находятся атомы O из данной и соседних цепей, образуя октаэдры $[\text{TiO}_6]$, восьмигранники (антипризмы или додекаэдры) $[\text{ZrO}_8]$ и $[\text{HfO}_8]$ (атомы O принадлежат также анионам или молекулам H_2O). Индивидуальные ионы $(\text{ZO})^{2+}$ ($\text{O} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) не существуют ни в кристаллических решетках, ни в растворах.

Соли Zr^{+4} и Hf^{+4} . $\text{Zr}(\text{IO}_3)_4(\text{к})$, $\text{Hf}(\text{IO}_3)_4(\text{к})$ мало раств. в H_2O .

Сэндвичи. $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{G}_2$ ($\text{G} = \text{Cl}, \text{Br}$) (к) — красные; $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$. Аналогичные соединения образуют Zr и Hf .

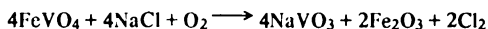
8.3. ПОДГРУППА VB (ВАНАДИЙ, НИОБИЙ, ТАНТАЛ, НИЛЬСБОРИЙ)

1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения. Для элементов подгруппы VB характерна степень окисления +5. Практическое применение находят в основном соединения ванадия: оксид V_2O_5 , ванадаты NaVO_3 , NH_4VO_3 .

Нильсборий Ns — радиоактивный элемент, искусственно полученный с помощью ядерных реакций. Известно несколько изотопов этого элемента, из них наиболее долгоживущий ^{262}Ns с периодом полураспада 34 с.

2. Природные ресурсы. Содержание в земной коре составляет $\text{V } 0,015\%$, $\text{Nb } 2 \cdot 10^{-3}\%$, $\text{Ta } 2 \cdot 10^{-4}\%$. Ванадий, ниобий, тантал — рассеянные элементы, являющиеся в основном примесями к различным рудам, содержащим Fe , Ti , Pb и другие элементы. К важнейшим минералам, содержащим V , Nb , Ta , относятся патронит VS_2 — $2,5$, ванадинит $3\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2 \cdot \text{PbCl}_2$ (свинцово-ванадиевый аналог апатита, изоморфен апатиту), колумбит $\text{Fe}(\text{NbO}_3)_2$, танталит $\text{Fe}(\text{TaO}_3)_2$, часто встречаются изоморфные смеси колумбита и танталита, содержащие наряду с Fe^{+2} также Mn^{+2} . Соединения ванадия сопутствуют железным рудам, фосфоритам и апатитам. Близкие по свойствам соединения ниобия и тантала обычно встречаются вместе. В очень небольших количествах ванадий 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 большую часть ванадия переводят в чугуны. При производстве стали из ванадистого чугуна получают шлаки, содержащие FeVO_4 . Шлак прокаливают с NaCl в присутствии кислорода воздуха:



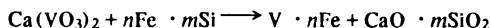
Обработкой образовавшегося метаванадата натрия разбавленной серной кислотой получают V_2O_5 .

Иначе извлекают соединения ванадия из других руд, но в большинстве технологий продуктом их переработки является V_2O_5 . Применяют и гидрометаллургические методы извлечения соединений ванадия из водных растворов, получающихся при измельчении руд.

Для выделения металлического ванадия восстанавливают V_2O_5 алюминием

или VCl_3 (получение см. ниже) жидким магнием. Наиболее чистый металл получают иодидным методом, по которому происходит термическое разложение VI_2 .

Из-за трудности выделения чистого ванадия широкое применение нашел феррованадий $V \cdot nFe$, получаемый восстановлением ферросилицием метаванадата кальция (или смеси оксидов ванадия и железа в присутствии CaO); схема этого процесса такова:



При производстве ниобия и тантала прежде всего руды обогащают (гравитационным, магнитным, флотационным и химическими методами). Полученные концентраты перерабатывают, отделяют соединения W , Sn , Fe , Mn , Pb и другие примеси (обычно их переводят в галогениды), затем разделяют соединения Nb и Ta . Для этого используют различные методы: дробную кристаллизацию комплексных фторидов, ректификацию галогенидов, селективную экстракцию комплексных фторидов органическими растворителями и др.

Металлический ниобий получают также нагреванием при $1700^\circ C$ смеси NbC с Nb_2O_5 при пониженном давлении (100–1000 Па) для удаления образующегося оксида углерода. Проводят и металлотермическое восстановление комплексного фторида $K_2[NbF_7]$ (восстановители Na , K) или оксида Nb_2O_5 (восстановитель Al), электролиз расплавов $K_2[NbF_7]$ с добавкой KCl и $NaCl$. По всем методам, кроме алюмотермического, образуется порошкообразный ниобий, который прессуют и затем плавят в вакуумно-дуговых печах. Так получают монолитный металл. При алюмотермическом восстановлении образуется сплав $Nb-Al$, из которого алюминий удаляют с помощью вакуумной переплавки. Для получения особо чистого ниобия проводят бестигельную зонную плавку мощным пучком электронов.

Аналогичными методами производят металлический тантал. При электролизе расплава $K_2[TaF_7]$ в него добавляют Ta_2O_5 .

4. Свойства. V , Nb , Ta – серебристо-белые металлы, при окислении поверхности приобретают темную окраску. Обладают высокой механической прочностью, при загрязнении (O , N , C , B , H и другими примесями) становятся хрупкими вследствие образования соединений переменной состава. Некоторые свойства этих металлов указаны в табл. 3.8.

Строение внешних электронных оболочек атомов: V $3d^3 4s^2$, Nb $4d^4 5s^1$, Ta $4f^4 5d^3 6s^2$ (у атома Nb происходит «провал» электрона). Эти элементы могут проявлять степени окисления от 0 до +5. Рост у отвечает усилению кислотных свойств и развитию тенденции к образованию комплексных соединений. Так, VO – основной оксид, растворяющийся в разбавленных кислотах, ему соответствует основание $V(OH)_2$; V_2O_3 – амфотерный оксид, мало растворимый в кислотах; у VO_2 основные свойства еще преобладают над кислотными и соответствующий гидроксид $V(OH)_4$ представляет собой очень слабое основание; у V_2O_5 преобладают уже кислотные свойства, это ангидрид слабой кислоты HVO_3 .

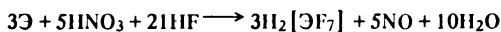
Сравнение (в пределах периода) однотипных соединений элементов данной и предыдущей подгрупп показывает, что соединения элементов VB подгруппы являются более кислотными. Так, V_2O_5 реагирует с основаниями легче, чем TiO_2 .

Таблица 3.8. Некоторые свойства ванадия, ниобия, тантала

Металл	Т.пл., $^\circ C$	Т.кип., $^\circ C$	ρ , г/см ³	Стандартный электродный потенциал φ° , В
V	1920	≈3400	6,11	–1,125 (V^{2+}/V)
Nb	2500	4927	8,57	–
Ta	2014	≈5500	16,65	–

При комнатной температуре на металлы подгруппы VB не действуют химические реагенты, вода и воздух; при нагревании они взаимодействуют с кислородом (с образованием $\text{Э}_2\text{O}_5$), с галогенами (VF_5 , VCl_4 , VBr_3 , VI_3), с серой, азотом, углеродом 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 тантал. Так, при комнатной температуре ванадий растворяется в HF (с образованием VF_3), в конц. HNO_3 (VO_2NO_3), в царской водке (VO_2Cl), при нагревании — в конц. H_2SO_4 (VOSO_4), расплавленных щелочах, карбонатах и нитратах щелочных металлов (образуются ванадаты). Ниобий и тантал реагируют с HF очень медленно, они растворяются в смеси HF с HNO_3 :

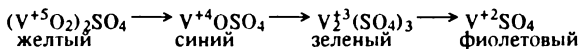


а также (в присутствии воздуха) в расплавленных щелочах:



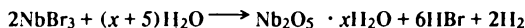
В пределах подгруппы VB наблюдается ослабление кислотной активности высших оксидов $\text{Э}_2\text{O}_5$. Соединения V^{+5} наиболее кислотные и в этой степени окисления проявляют склонность к образованию изополисоединений. Известен ряд комплексов Э^{+5} . К ним относятся, в частности, фторидные комплексы.

Стабильность $\text{w} = +5$ 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 для соединений ванадия, причем V^{+5} восстанавливается до V^{+2} .



В тех же условиях Nb^{+5} восстанавливается до Nb^{+3} , а с Ta^{+5} данная реакция вообще 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 легко окисляются, причем тенденция к окислению в ряду V—Nb—Ta усиливается. Так, если VBr_3 устойчив в водном растворе, то NbBr_3 восстанавливает воду:



Снижением склонности к проявлению низших степеней окисления 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 $\text{w} = 2, 3, 4$ кластерного типа. Например, Nb_6I_{11} содержит кластерный ион $\text{Nb}_6\text{I}_8^{+}$.

Все три рассматриваемых металла образуют пероксидные соединения, их устойчивость в пределах подгруппы растет.

Сходное электронное строение, близость атомных и ионных радиусов, обусловленная лантаноидным сжатием, приводит к большому химическому сходству ниобия и тантала (рис. 3.79), в частности 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 ЭН и ЭН₂.

Вещества, содержащих Э^{+2} , известно сравнительно мало, наиболее устойчивы из них соединения V^{+2} , которые по свойствам аналогичны соединениям Ti^{+2} и Cr^{+2} ; они очень легко окисляются.

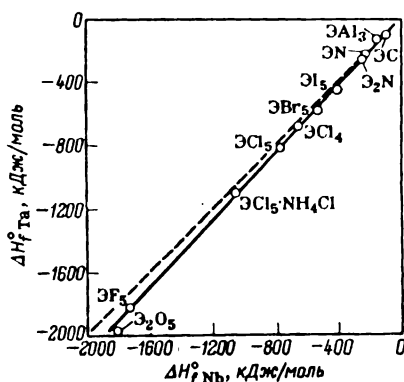


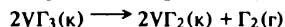
Рис. 3.79. Взаимосвязь между стандартными энтальпиями образования некоторых кристаллических соединений ниобия и тантала.

Пунктирная прямая отвечает равным значениям ΔH_f^0 образования аналогичных соединений обоих элементов

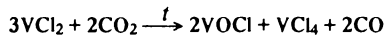
Монооксид ванадия VO получают восстановлением V_2O_5 водородом при 1700°C , а оксиды NbO и TaO — восстановлением соответствующего оксида ZrO_2 углеродом при 1100°C и при пониженном давлении. Соединение VO имеет переменный состав ($VO_{0,85-1,25}$). Растворяется в разбавленных кислотах с образованием

солей, содержащих октаэдрические комплексные катионы $[V(H_2O)_6]^{2+}$ с электронной конфигурацией d^3 . При обработке этих солей щелочью выпадает осадок гидроксида $V(OH)_2$, легко окисляющегося на воздухе.

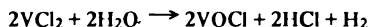
Галогениды VG_2 ($G = Cl, Br, I$) получают нагреванием VG_3 , при этом происходят реакции диспропорционирования:



Наиболее изучен дихлорид ванадия VCl_2 . Это сильный восстановитель:



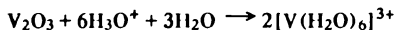
В растворе VCl_2 медленно окисляется водой с образованием оксида-хлорида ванадия(III):



Соединений V^{+3} известно больше, особенно для ванадия. Последние встречаются как в виде катионных соединений V^{+3} , $[V(H_2O)_6]^{3+}$, $[V(H_2O)_4Cl_2]^+$, VO^+ и др., так и в виде анионных соединений $[VF_6]^{3-}$, $[V(SO_4)_2]^-$, $[V(CN)_6]^{3-}$. Соединения V^{+3} легко окисляются.

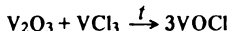
Соединения Nb^{+3} и Ta^{+3} представлены в основном галогенидами, многие из которых являются кластерами. Получен сульфид переменного состава $VS_{1,17-1,53}$.

Оксид ванадия(III) V_2O_3 получают высокотемпературным восстановлением V_2O_5 водородом. Это соединение имеет переменный состав ($VO_{1,60 \pm 1,80}$). В воде V_2O_3 практически нерастворим, растворяется в кислотах с образованием солей, содержащих гидратированный ион V^{3+} :



Гидроксид $V(OH)_3$ получают взаимодействием солей V^{+3} со щелочами, хлорид VCl_3 — нагреванием VCl_4 в токе N_2 , бромид и иодид VBr_3 и VI_3 — взаимодействием элементарных веществ, фторид 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 $[V(H_2O)_6]Cl_3$.

Существуют оксиды-галогениды VOG ; так, $VOCl$ получают по реакции:



Сульфат $V_2(SO_4)_3$ в безводном состоянии практически нерастворим в воде, однако хорошо растворяется его кристаллогидрат $V_2(SO_4)_3 \cdot 10H_2O$; он образует с сульфатами щелочных металлов и аммония квасцы.

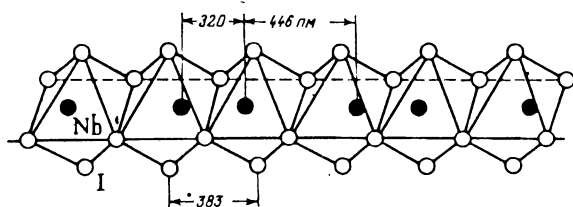
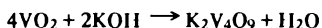
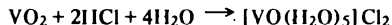


Рис. 3.80. Структура кристаллического NbI₄

Получено много соединений V⁺⁴ и меньше соединений Nb⁺⁴ и Ta⁺⁴. Для V⁺⁴ известно больше анионных соединений (содержащих VO₃²⁻, V₄O₈²⁻, [VOF₄]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(H₂O)₅]²⁺, окрашенного в синий цвет.

Соединения V⁺⁴ получают при растворении VO₂ 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 VO₂ образуются при восстановлении Э₂O₅ сплавлением со шавелевой кислотой (VO₂), водородом (NbO₂), углеродом (TaO₂). Они нерастворимы в воде; VO₂(VO_{1,8}^{+2,17}) быстро растворяется в кислотах и растворах щелочей с образованием соответственно солей ванадила(IV) и ванадатов(IV):



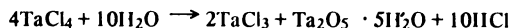
Оксиды NbO₂ и TaO₂ нерастворимы в кислотах и растворах щелочей [при нагревании TaO₂ с растворами щелочей в присутствии кислорода образуются танталаты(V)]. Диоксиду ванадия VO₂ отвечает гидрат VO₂ · H₂O или гидроксид ванадила(IV) VO(OH)₂, образующийся при действии щелочей на растворы солей ванадила(IV).

Соли тетраванадиевой(IV) кислоты H₂V₄O₉ – тетраванадаты(IV) – образуются при растворении VO₂ или VO(OH)₂ в растворах щелочей. Сплавлением VO₂ со щелочами получают ванадаты(IV) состава M₂⁺VO₃, M₂⁺V₂O₅ и др.

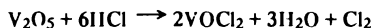
Известны два галогенида V⁺⁴ – VF₄ и VCl₄. Тетрафторид ванадия получают из VCl₄ действием фтороводородной кислоты. Тетрахлорид ванадия VCl₄ (легколетучая жидкость, напоминающая TiCl₄) получают прямым синтезом; хлорированием нитрида или карбида ванадия и феррованадия, а также действием CCl₄ на раскаленный оксид V₂O₅. Оба галогенида гидролизуются с образованием VOF₂.

Тетрахлорид ниобия NbCl₄ получают как прямым синтезом, так и восстановлением NbCl₅ с помощью Nb или Al. При нагревании он диспропорционирует на NbCl₃ и NbCl₅. Строение кристаллического тетраиодида NbI₄ изображено на рис. 3.80.

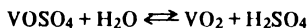
Тетрахлорид тантала TaCl₄ получают восстановлением TaCl₅ алюминием. Это энергичный восстановитель (в отличие от VCl₄), взаимодействие его с водой и щелочью является окислительно-восстановительным процессом:



Известны все галогениды ванадила(IV) VOX_2 . Хлорид ванадила(IV) образуется при гидролизе тетрахлорида ванадия, а также при взаимодействии V_2O_5 с хлороводородной кислотой:



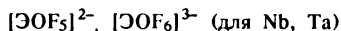
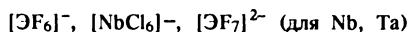
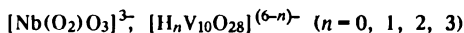
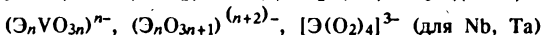
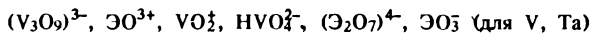
Наиболее применим сульфат ванадила $\text{VOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Он гидролизуется в растворе



и разлагается при нагревании. Известны безводный сульфат ванадила VOSO_4 и гидраты $\text{VOSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 2; 3; 3,5; 5; 6,5$).

Сульфид ванадия(IV) VS_2 получают при действии кислот на растворы тиованадатов(IV), образующиеся при взаимодействии $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ с ванадатами(IV). Сульфиды NbS_2 и TaS_2 получают прямым синтезом.

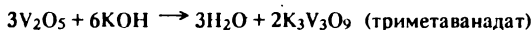
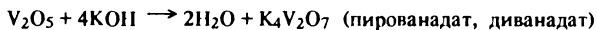
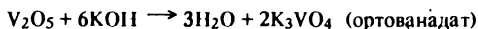
Наиболее разнообразны и устойчивы соединения Э^{+5} . Они могут содержать следующие анионы и катионы:



Из этого перечня, к которому можно прибавить еще ряд анионов, отвечающих изополиванадатам, гетерополиванадатам, пероксосоединениям, сульфидным и оксосульфидным соединениям ванадия, следует ряд общих выводов: а) соединения Э^{+5} , особенно V^{+5} , многочисленны, б) большинство соединений Э^{+5} относится к анионному типу (это отвечает кислотным свойствам); в) соединения Э^{+5} склонны 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) проявляется тенденция оксоанионов к образованию изополисоединений.

Оксиды $\text{Э}_2\text{O}_5$ образуются при нагревании рассматриваемых металлов в среде O_2 , прокаливании на воздухе различных соединений, например нитридов и карбидов, термическом разложении метаванадата аммония NH_4VO_3 . Последний метод применяется в промышленности для получения V_2O_5 , из которого готовят большинство других соединений ванадия.

Оксид V_2O_5 быстро растворяется в растворах щелочей с образованием различных ванадатов:



Оксид V_2O_5 растворяется также в концентрированных кислотах с образованием соединений диоксованадия(V), содержащих катион диоксованадия(V) 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 M^+VO_3 , не указывая степень полимеризации.

Состав водных растворов ванадатов зависит как от их концентрации, так и от pH раствора (рис. 3.81). На диаграмме области существования частиц

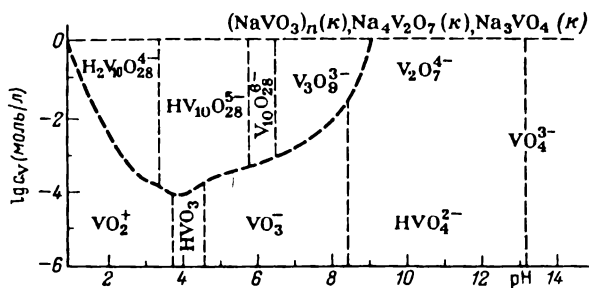
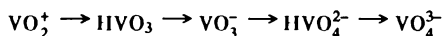
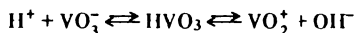


Рис. 3.81. Диаграмма состав раствора – pH для водных растворов ванадатов

различных форм ванадийсодержащих частиц отделены условно (они перекрывают друг друга). С увеличением содержания ванадия в растворе растет тенденция к образованию поливанадиевых комплексов. Независимо от концентрации ванадия в сильнощелочных растворах существуют только ортованадат-ионы, в сильнокислых – лишь ионы VO_2^+ . При сравнительно больших концентрациях V^{+5} , например при $c = 0,1$ моль/л, рост pH обуславливает образование различных поливанадат-ионов, при меньших 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 вообще не образуются. Таким образом, рост pH приводит к последовательному переходу



Из диаграммы, представленной на рис. 3.81, можно сделать и другие выводы. Так, равновесие



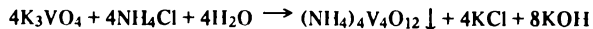
в очень кислой среде сдвигается вправо. При $\text{pH} = \text{const}$ изменение концентрации ванадия также вызывает изменение состава частиц в растворе. Например, при $\text{pH} \approx 6$ в концентрированных растворах образуются декаванадат-ионы, а в разбавленных растворах – ионы VO_3^- .

Из водных растворов ванадатов в зависимости от pH и концентрации можно выделить орто-, пиро (ди)-, тримета- и декаванадаты (многие из них образуют кристаллогидраты). На рис. 3.82 показана структура декаванадат-иона. Большинство ванадатов окрашены; многие из них 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. 3.81):



Тетраметаванадат аммония малорастворим, его получают действием солей аммония или NH_3 на растворы, содержащие V^{+5} :



Декаванадаты, содержащие ионы $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{8-}$, выделяются из водных растворов ванадатов при сравнительно больших значениях pH и высокой концентрации ванадия в растворе.

Гидратированные оксиды $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ – соответственно ниобиевая и танталовая кислоты – образуются при действии на раствор ниобата (танталата) щелочного металла разбавленной кислоты. Они мало растворимы в воде, хорошо растворяются в HF, растворах щелочей и конц. H_2SO_4 .

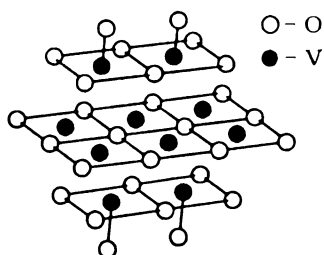
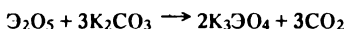
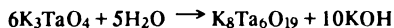


Рис. 3.82. Структура иона $(V_{10}O_{28})^{6-}$

Известны различные формы ниобатов и танталатов: мета- (M^+VO_3), орто- ($M_2^+VO_4$), ди- ($M_2^+V_2O_7$), пента- ($M_2^+V_5O_{16}$) и гекса- ($M_2^+V_6O_{19}$) (см. рис. 3.81), и их кристаллогидраты. Первые три вида солей образуются при сплавлении V_2O_5 со щелочами, оксидами или карбонатами щелочных металлов, например:

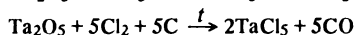
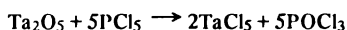
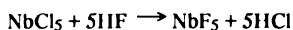


Пента- и гексаниобаты получают в результате полимеризации орто- и ди-ниобатов в кислой среде. Гексатанталат калия образуется при растворении сплавов, получающихся в результате взаимодействия Ta_2O_5 с КОН или K_2CO_3 :



При действии пероксида водорода на растворы ванадатов, ниобатов и танталатов образуются соответствующие пероксосоединения. В частности, выделены малорастворимые окрашенные пероксованадаты $KH_2[VO_2(O_2)_2] \cdot nH_2O$, $(NH_4)_2H[VO_2(O_2)_2] \cdot nH_2O$ (в нейтральной среде) и $M_3^+[V(O_2)_4]$ (в сильнощелочной среде). В щелочной среде получены также перксониобаты и пероксотанталаты состава $M_3[V(O_2)_4] \cdot nH_2O$. При действии разбавленной H_2SO_4 на концентрированные растворы пероксониобатов и пероксотанталатов образуются осадки моноперксониобовой и монопероксотанталовой кислот $H[V(O_2)_2O_2]$.

Из галогенидов ЭГ₅ получены все высшие галогениды ниобия и тантала, а для ванадия только VF₅. Это одно из проявлений увеличения устойчивости соединений с $n = +5$ для подгруппы VB. Галогениды VF₅ и ЭГ₅ получают прямым синтезом, исключение составляет TaI₅, который образуется в результате многократной перегонки TaBr₅ с безводным иодоводородом. Возможны и другие способы, например:



Пентагалогениды элементов подгруппы ванадия — легкоплавкие, легколетучие соединения. Химически активные, легко гидролизуются с образованием гидратированных оксидов. Жидкий фторид VF₅ имеет высокую вязкость (его

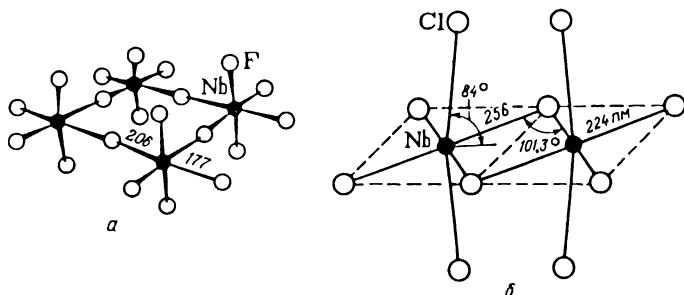


Рис. 3.83. Структура кристаллических галогенидов NbF₅:

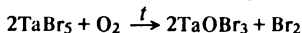
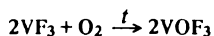
a — тетрамер NbF₅; *b* — димер NbCl₅;

Рис. 3.84. Структура кристаллического оксохлорида NbOCl_3

Плоские группы Nb_2Cl_6 соединены кислородными мостиками и образуют цепи

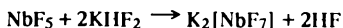
молекулы образуют ассоциаты за счет мостиков из атомов F). В кристаллическом и жидком состоянии NbF_5 и TaF_5 полимерны, состоят из $(\text{EF}_5)_4$; $\text{NbCl}_5(\kappa)$ состоит из димеров (рис. 3.83).

Известны и оксофториды VOF_3 ; из них VOF_3 и TaOBr_3 получают по реакциям:

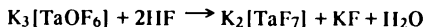


Оксохлорид ванадия VOCl_3 сходен с POCl_3 . Оксогалогениды V, Nb и Ta образуют полимерные частицы (рис. 3.84).

Фториды и оксофториды ниобия и тантала EF_5 и EOF_3 образуют многочисленные комплексные соединения, содержащие анионы $[\text{EF}_n]^{5-n}$, $n=6, 7$ (для тантала также 8) и $[\text{EOF}_n]^{5-n}$, $n=4, 5, 6$. Они получают при взаимодействии EF_5 или EOF_3 с фторидами щелочных металлов. Можно воспользоваться и реакциями типа:



Возможны и переходы от одного типа комплексов к другому:



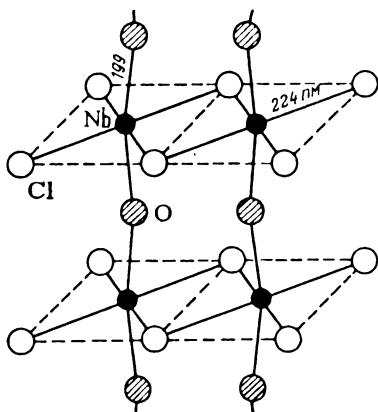
Известны также комплексы $\text{M}[\text{NbCl}_6]$ и $\text{M}[\text{TaCl}_6]$.

6. Примесение. Рассматриваемые металлы V, Nb и Ta и их сплавы – важнейшие материалы современной техники. Ванадий – одна из легирующих добавок в специальных сталях. Около 95% добываемого ванадия расходует металлургическая промышленность. Его применяют в качестве присадки к стали для придания ковкости и высокого сопротивления удару. Содержащие ванадий стали используют в автомобилестроении и в военной технике (в частности, делают каски).

Ниобий и тантал нашли широкое применение благодаря таким практически ценным свойствам, как высокая температура плавления, значительная коррозионная стойкость, механическая прочность, малый коэффициент термического расширения. Эти металлы идут на изготовление быстрорежущих и коррозионностойких сталей. Ниобий используют также в радиотехнике, производстве рентгеновской и радиолокационной аппаратуры.

Тантал применяется в химической промышленности, в частности в качестве заменителя золота, серебра и платины при изготовлении аппаратуры, стойкой к действию кислот, как катализатор в процессах получения искусственных алмазов, как материал в хирургии, в частности из него изготавливают тонкую проволоку для соединения сухожилий, кровеносных сосудов и нервов, используют также в промышленности синтетических волокон (пряильные фильеры). Из тантала делают тигли для плавки тугоплавких металлов, аноды и сетки мощных радиоламп.

Ниобий – компонент сплавов для газовых турбин и реактивных двигателей. Из сплавов Nb (Nb_3Sn и др.) изготавливают обмотки сверхпроводящих магнитов. Эти материалы переходят в сверхпроводящее состояние при сравнительно высокой температуре (≈ 20 K). Сплавы ниобия и тантала, в частности, содержащий 90% Ta и 10% Nb (при эксплуатации он выдерживает $\approx 2500^\circ\text{C}$),



используют в реактивной и космической технике (детали сверхзвуковых самолетов, ракеты, межпланетные станции). Еще более термостоек сплав Ta-W.

Карбиды NbC и TaC применяют для производства металлорежущих инструментов. Эти соединения вместе с карбидами некоторых других металлов являются исключительно термостойкими и твердыми материалами (т. пл. NbC 3390 °С, т. пл. TaC 3445 °С). Изделия из них получают методом порошковой металлургии.

Соединения ванадия служат катализаторами в производстве серной кислоты, для процессов окисления спирта, гидрогенизации олефинов, получения фталевого ангидрида, уксусной кислоты, ряда красителей и т. д.

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 °С, разл. при 60 °С; $M[V(CO)_6](k)$ ($M = Na, K, NH_4$) – желтые, анион – окт.; $[V(C_5H_5)(CO)_4]$ – желтый, т. пл. 138 °С.

Нитриды VN(k); $V_3N(k)$. Фосфиды VP(k); $VP_2(k)$, $V_3P_2(k)$; $V_2P(k)$; $V_3P(k)$. Карбиды $VC_2(k)$; VC – реш. NaCl, т. пл. 2830 °С; $V_2C(k)$ – реш. с гексагональной плотнейшей упаковкой. Бориды $VB_2(k)$; $V_3B_4(k)$.

$w = +2$

$VO_1\pm x$ – черный, обладает металлической проводимостью, реш. NaCl, $d(V-O) = 205$ пм, имеются связи V-V. $V(OH)_2$ – коричневый, неамфотерное основание.

Галогениды. $VF_2(k)$ – светло-зеленый; $VF_2 \cdot 4H_2O(k)$ – сине-фиолетовый; VCl_2 – светло-зеленый, реш. CdI_2 , т. пл. 1350 °С; $VBr_2(k)$ – коричневый, реш. CdI_2 ; $\alpha-VI_2(k)$ – черный, возг. при 800 °С; $\beta-VI_2(k)$ – красный, реш. CdI_2 ; при $t > 1400$ °С VI_2 разл. на V и I_2 .

Сульфид и сульфаты. $VS_1\pm x$ ($x \leq 0,17$) – черный порошок; $VSO_4 \cdot nH_2O$ ($n = 4, 6, 7$), при $n = 7$ – фиолетовая окраска, изоморфен $FeSO_4 \cdot 7H_2O$; $VSO_4 \cdot M_2SO_4 \cdot 6H_2O$ – соли Туттона.

Сэндвич $V(C_5H_5)_2$ – фиолетовый, реш. ферроцена, $d(V-C) = 228$ пм, $d(C-C) = 143$ пм, т. пл. 173 °С. $K_4[V(CN)_6] \cdot 3H_2O(k)$ – 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 °С; $V(OH)_3$ – зеленый порошок. Ванадаты(III) $MVO_2(k)$ ($M = Li-K$) – черные, изоструктурны $KFeO_2$.

Галогениды. VF_3 – зеленый, возг. при 800 °С; $VF_3 \cdot 3H_2O$; $VCl_3(k)$ – фиолетовый; $VCl_3 \cdot 6H_2O$; $VBr_3(k)$ – темно-зеленый; $VI_3(k)$ – черный.

Комплексы ванадия(III). $NH_4[V(SO_4)_2] \cdot 6H_2O(k)$ – фиолетовый; $K_3[V(CN)_6] \cdot 3H_2O$ – красный; $K_4[V(CN)_7] \cdot 2H_2O(k)$ – фиолетовый, анион – пентагональная бипирамида.

$w = +4$

VO_2 – синий, т. пл. 1545 °С. Гидроксид ванадила(IV) $VO(OH)_2$ – желтый порошок, $IP = 10^{-22}$.

Соли ванадила. $VOF_2(k)$ – желтый, $VOCl_2(k)$ – зеленый, $VOBr_2(k)$ – желтый, $VOI_2 \cdot 2,5H_2O$ – коричневый, $VOSO_4(k)$ – зеленый.

Галогениды. $VF_4(k)$ – зеленый, VCl_4 – красно-коричневый, т. пл. –20 °С, т. кип. 154 °С, разл. при 20 °С на VCl_3 и Cl_2 .

Рис. 3.85. Структура иона $(\text{Nb}_6\text{O}_{19})^{8-}$

$w = +5$

V_2O_5 – оранжевый, т. пл. 685°C , реш. состоит из двойных цепей тетрагональных пирамид $[\text{VO}_5]$, $d(\text{V}-\text{O}) = 158 \text{ пм}$ (1 связь) и $178\text{--}200 \text{ пм}$ (4 связи).

Соли диоксованадия. VO_2X ($\text{X} = \text{NO}_3, \text{ClO}_4, \text{Cl}$) (к) – красные, в водном растворе существуют при $\text{pH} < 1$.

Ванадаты. $\text{Na}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$; MVO_3 [$\text{M} = \text{Na}, \text{K}$ (т. пл. 520°C), $[\text{Cs}, \text{NH}_4]$]; MV_3O_8 ($\text{M} = \text{Li}, \text{K}, \text{Cs}$); $\text{M}_4\text{V}_2\text{O}_7$ [$\text{M} = \text{Na}$ (т. пл. 654°C), K (т. пл. 910°C)]; M_3VO_4 [$\text{M} = \text{Na}$ (т. пл. 866°C), K (т. пл. 1300°C)].

Тиованадат $(\text{NH}_4)_3\text{VS}_4$ (к) – фиолетовый, анион – тетр., $d(\text{V}-\text{S}) = 215 \text{ пм}$.

Ниобий, тантал

$w = +2$

NbO – серые кристаллы с металлическим блеском, электропроводен, т. пл. 1935°C .

$w = +3$

Галогениды. NbF_3 (к) – темно-синий, реш. ReO_3 , не раств. в H_2O ; NbI_3 (к) – черный; TaF_3 (к) – реш. ReO_3 , не раств. в H_2O ; $\text{TaCl}_3 \pm x$ (к) – зеленый; $\text{TaBr}_3 \pm x$ (к) – серо-зеленый. $\text{Ta}(\text{OH})_3$ – зеленый, не раств. в H_2O .

$w = +4$

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.

$w = +5$

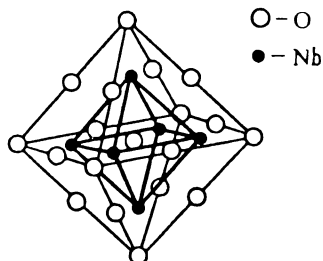
Оксиды и гидроксиды. $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (к) – бесцветный, при 830°C превращается в $\beta\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (т. пл. 1490°C); $\alpha\text{-Ta}_2\text{O}_5$ – бесцветный, при 1320°C превращается в $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ (т. пл. 1872°C); $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ – белый студенистый осадок, $K_a = 10^{-8}$, $K_b = 10^{-15}$; $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ – белый студенистый осадок, $K_a = 10^{-10}$, $K_b = 10^{-13}$.

Галогениды. NbF_5 – бесцветный, т. пл. 80°C , т. кип. 235°C ; NbCl_5 – бесцветный, т. пл. 205°C , т. кип. 254°C ; NbBr_5 – красный, т. пл. 268°C , т. кип. 362°C ; NbI_5 – бронзовая окраска, т. пл. 320°C (разл.); TaF_5 – бесцветный, т. пл. 97°C , т. кип. 230°C ; TaCl_5 – бесцветный, т. пл. 217°C , т. кип. 234°C ; TaBr_5 – оранжевый, т. пл. 280°C , т. кип. 349°C ; TaI_5 – черный, т. пл. 496°C , т. возг. 543°C .

Ниобаты и танталаты. Li_7NbO_6 (к); K_5TaO_5 (к); K_3TaO_4 (к); K_2O_3 (к) – реш. перовскита; $\text{M}_8\text{O}_6\text{O}_{19} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (к) ($\text{M} = \text{K}, n = 12\text{--}16, \text{Li}, \text{Na}$ – соли мало раств. в H_2O), анион – кластер (рис. 3.85); $\text{K}_7\text{Nb}_5\text{O}_{16} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (к) ($n = 10\text{--}32$); $\text{Na}_{14}\text{Nb}_{12}\text{O}_{37}$ (к).

8.4. ПОДГРУППА VIB (ХРОМ, МОЛИБДЕН, ВОЛЬФРАМ)

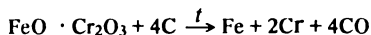
1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения. Для элементов подгруппы VIB характерны следующие степени окисления: для Cr +3 [$\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$] и +6 ($\text{CrO}_3, \text{K}_2\text{CrO}_4, \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), для Mo и



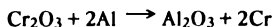
$W + 6 [CO_3, Na_2CO_3, (NH_4)_2CO_3]$. Большое значение имеет сульфид молибдена MoS_2 , содержащий Mo^{+4} .

2. Природные ресурсы. Содержание в земной коре составляет Cr $8,3 \cdot 10^{-3}\%$, Mo $1,1 \cdot 10^{-4}\%$, W $1 \cdot 10^{-4}\%$. Эти элементы встречаются только в виде соединений. Основной минерал хрома – хромит, или хромистый железняк, $FeO \cdot Cr_2O_3$. К важнейшим минералам молибдена и вольфрама относятся молибденит MoS_2 , шеелит $CaWO_4$ и вольфрамит $(Fe, Mn)WO_4$. Минералы, содержащие Mo, обычно встречаются в полиметаллических рудах.

3. Получение. Хром используют в основном для легирования сталей, поэтому обычно выплавляют сплав феррохром. Его получают восстановлением хромита:

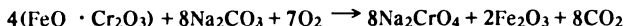


Чистый хром получают восстановлением оксида хрома Cr_2O_3 алюминием или кремнием:



(добавление CaO предотвращает образование силицидов хрома). Использовать углерод для восстановления соединений хрома при получении чистого металла нельзя, так как образуются карбиды хрома.

Необходимый для получения чистого хрома оксид Cr_2O_3 выделяют из хромита. Для этого сплавляют его с содой при доступе воздуха:



Образовавшийся хромат натрия растворяют в воде и полученный раствор обрабатывают серной кислотой:



При концентрировании раствора выделяется дихромат натрия $Na_2Cr_2O_7$, который восстанавливают углем:

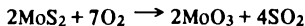


Карбонат натрия отделяют от Cr_2O_3 растворением в воде.

Дихромат натрия $Na_2Cr_2O_7$ и получаемый аналогично $K_2Cr_2O_7$ являются обычными реагентами в процессах с участием Cr^{+6} . Техническое название дихроматов калия и натрия «хромпик».

Металлический хром получается также (в виде блестящего плотного осадка) при электролизе водного раствора, содержащего оксид хрома(VI) CrO_3 ($\approx 25\%$) и H_2SO_4 ($\approx 0,2\%$). Этот процесс применяют для хромирования различных деталей. Аноды изготавливают из свинца; образующийся на аноде нерастворимый хромат свинца $PbCrO_4$ накапливается на дне ванны.

Для производства молибдена молибденовые руды подвергают флотации, получающиеся концентраты перерабатывают пирометаллургическим или гидрометаллургическими методами. В пирометаллургическом процессе концентрат обжигают:



В гидрометаллургическом методе молибден обычно извлекают в виде парамolibдата аммония $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, термическим разложением которого получают MoO_3 . В промышленности MoO_3 восстанавливают водородом. При этом Mo выделяется в виде порошка; компактный металл получают методами порошковой металлургии. В значительных количествах производят сплав ферромolibден, образующийся при восстановлении MoO_3 с помощью ферросилиция.

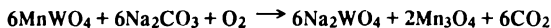
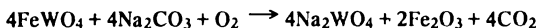
Руды при производстве вольфрама обогащают флотацией, а также гравитационным, электростатическим и магнитным методами. Концентраты, содержащие молибдат кальция $CaWO_4$, перерабатывают спеканием с Na_2CO_3 и SiO_2 , при

Таблица 3.9. Некоторые свойства хрома, молибдена, вольфрама

Металл	Т.пл., °С	Т.кип., °С	ρ , г/см ³	Стандартный электродный потенциал φ° , В
Cr	1890	2680	7,19	-0,744 (Cr^{3+}/Cr)
Mo	2620	≈4600	10,22	-0,2 (Mo^{3+}/Mo)
W	3420	≈5700	19,35	-0,15 (W^{3+}/W)

этом образуется Na_2WO_4 , который с помощью HCl переводят в вольфрамовую кислоту H_2WO_4 . Прокаливанием H_2WO_4 получают оксид WO_3 .

Концентраты руд, содержащие $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{WO}_4$, обрабатывают раствором щелочи или спекают с Na_2CO_3 в присутствии кислорода, который необходим для окисления Fe^{+2} и Mn^{+2} :



Далее получают H_2WO_4 и затем WO_3 .

Компактный вольфрам получают восстановлением WO_3 водородом при 850–1200 °С и последующим спеканием образовавшегося порошка. Особо чистые металлы Mo и W производят восстановлением фторидов MoF_6 и WF_6 водородом при нагревании. Крупнокристаллические Mo и W получают плавкой металлов, спеченных из порошков, при нагревании в вакууме мощным электронным лучом.

4. Свойства. Cr , Mo , W – белые блестящие металлы. Очень твердые (царапают стекло) и тугоплавкие. Вольфрам – наиболее тугоплавкий из металлов. Некоторые свойства этих металлов указаны в табл. 3.9.

Строение внешних электронных оболочек атомов: $\text{Cr } 3d^5 4s^1$, $\text{Mo } 4d^5 5s^1$, $\text{W } 4f^4 5d^5 6s^2$. У атомов хрома и молибдена имеет место «провал» электрона. Перевод атома вольфрама из состояния $5d^6 6s^2$ в возбужденное состояние $5d^5 6s^1$, аналогичное основному состоянию атомов Cr и Mo , требует всего 33 кДж/моль.

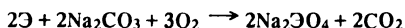
В соединениях Cr , Mo , W проявляют все степени окисления от 0 до +6. Если для всех элементов подгруппы ванадия наиболее устойчивы соединения с высшей степенью окисления, то в подгруппе хрома высокой стабильностью обладают также соединения Cr^{+3} , а иногда и Mo^{+4} (помимо Э^{+6}).

Рассматриваемые металлы стоят в ряду стандартных электродных потенциалов перед водородом, однако они мало подвержены коррозии благодаря образованию на их поверхности тонкой, но очень прочной оксидной пленки. При комнатной температуре эти металлы мало реакционноспособны. Хром растворяется в разбавленных кислотах HCl (с образованием CrCl_2) и H_2SO_4 (CrSO_4). Молибден медленно реагирует с HNO_3 , быстрее – с царской водкой и смесью HNO_3 с HF или H_2SO_4 , в результате образуется молибденовая кислота $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Вольфрам взаимодействует со фтором (WF_6) и смесью HF и HNO_3 :



Аналогично реагирует со смесью HF и HNO_3 молибден.

При высоких температурах Cr , Mo , W взаимодействуют 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. В присутствии окислителей Cr , Mo , W реагируют с щелочными расплавами с образованием соответственно хроматов, молибдатов и вольфраматов:



Состояние окисления +3 для Cr наиболее устойчиво, особенно в водных растворах. Стабильность Cr^{+3} объясняется тем, что в октаэдрических комп-

лексах (в подавляющем большинстве комплексных соединений Cr^{+3} к. ч. = 6) каждый t_{2g} -уровень занят одним электроном, что обуславливает устойчивость наполовину заполненной группы орбиталей с низкой энергией.

В пределах подгруппы VIB при переходе от Cr к W стабильность состояния в высшей степени окисления усиливается, т. е. снижается окислительная активность соединений Э^{+6} . Так, если CrO_3 очень сильный окислитель (разлагается при 500°C), а MoO_3 — слабый окислитель и достаточно стойкое вещество (распадается лишь при нагревании до 1700°C), то WO_3 еще более стоек. Другой пример: резкое ослабление окислительных свойств в ряду оксидов-хлоридов CrO_2Cl_2 — MoO_2Cl_2 — WO_2Cl_2 .

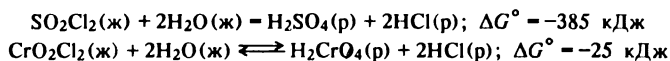
Кислотные свойства в ряду кислородных соединений Cr^{+6} — Mo^{+6} — W^{+6} уменьшаются. Это проявляется в том, что CrO_3 очень хорошо растворим в H_2O (62% при 15°C), MoO_3 — мало (0,4 г/л при 20°C), WO_3 — еще менее (0,02 г/л при 20°C).

Рост степени окисления сопровождается усилением кислотных свойств: $\text{Cr}(\text{OH})_2$ — слабое основание, растворяющееся в кислотах, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ амфотерен, растворяется и в кислотах, и в растворах щелочей, H_2CrO_4 и $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ — сильные кислоты, которым отвечает ангидрид CrO_3 .

Усиление кислотности с увеличением степени окисления элемента означает вместе с тем и рост ковалентности связи в простых соединениях Cr, Mo, W. Так, ковалентные связи имеют галогениды ЭF_6 , поэтому они отличаются высокой летучестью, хорошей растворимостью в органических растворителях, гидролизуемостью.

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} . Кроме того, Mo^{+6} и W^{+6} существуют в виде многих гетерополисоединений.

Наблюдается заметная аналогия в ряде свойств соединений S^{+6} с Э^{+6} , и эта аналогия иногда выражается сильнее, чем у S^{+6} с Se^{+6} и Te^{+6} . Так, в ряду H_2SO_4 — H_2CrO_4 — H_2MoO_4 — H_2WO_4 сила кислот монотонно снижается, в то время как в ряду 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. Вместе с тем соединения Cr^{+6} , Mo^{+6} , W^{+6} и S^{+6} обнаруживают и различия. Гексафториды металлов VIB группы, например MoF_6 , в отличие от SF_6 , очень реакционноспособны. Гидролиз SO_2Cl_2 протекает до конца, а CrO_2Cl_2 гидролизуется обратимо:



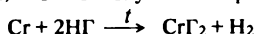
Значительное сходство соединений элементов подгрупп серы и хрома проявляется только для $w=+6$, остальные соединения элементов этих подгрупп мало похожи: аналогов H_2X ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) в подгруппе хрома нет, для подгруппы серы характерны ЭO_2 и $\text{H}_2\text{ЭO}_3$ ($\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), а для Cr, Mo, W оксиды ЭO_2 малохарактерны и, кроме того, эти оксиды проявляют более основные свойства (реагируют с кислотами), чем SO_2 , SeO_2 , TeO_2 .

Для Cr, Mo, W известны многие соединения переменного состава, в частности нестехиометрические оксиды, например $\text{CrO}_{1,7+1,9}$ и $\text{CrO}_{2,2+2,6}$.

Растворимые соединения хрома ядовиты, особенно соединения Cr^{+6} .

5. Соединения. Соединения Cr^{+2} , Mo^{+2} , W^{+2} в присутствии воды неустойчивы, они восстанавливают H_2O с выделением H_2 . Для соединений Cr^{+2} этот процесс происходит медленно, для Mo^{+2} и W^{+2} — быстро. Оксид CrO пиррофорен, имеет основной характер. Растворяясь в кислотах, дает соли Cr^{+2} . Известен оксид $\text{MoO}_{0,93+0,97}$. Малорастворимый гидроксид хрома(II) получается при обработке растворов солей Cr^{+2} щелочами. Гидроксид $\text{Cr}(\text{OH})_2$ — сильный восстановитель, на воздухе переходит в Cr_2O_3 . Гидроксиды $\text{Mo}(\text{OH})_2$ и $\text{W}(\text{OH})_2$ нельзя выделить из растворов солей вследствие мгновенного окисления их водой.

Все галогениды хрома(II) можно получить по реакции:

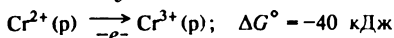
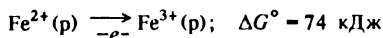


Возможны и другие методы, в частности взаимодействие CrCl_2 с HF и восстановление $\text{Cr}\Gamma_3$ ($\Gamma = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) водородом при нагревании.

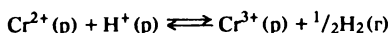
Ионы Cr^{2+} в растворе легко окисляются. На очень большой восстановительной активности Cr^{2+} основан метод поглощения кислорода; для этого применяют раствор сульфата CrSO_4 в разбавленной серной кислоте. Гидратированный ион $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ имеет синюю окраску.

Cr^{2+} входит в состав комплексов $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\Gamma_2$, $\text{M}_2[\text{Cr}\Gamma_4]$ ($\Gamma = \text{Cl}, \text{Br}$), $\text{K}_4[\text{Cr}(\text{SCN})_6]$ и др.

Соли Cr^{2+} сходны с солями Fe^{2+} , в частности $\text{CrSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ изоморфны, но соли хрома(II) более сильные восстановители, что очевидно из следующих данных:



Поэтому равновесие



смещено вправо.

Одно из наиболее устойчивых соединений Cr^{+2} — ацетат $\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (красного цвета). Строение гидратированной соли показано на рис. 3.86. Это кластерное соединение, содержащее два близко расположенных атома хрома.

Галогениды Mo^{+2} являются тугоплавкими малорастворимыми кластерами $(\text{Mo}_6\Gamma_8)\Gamma_4$ ($\Gamma = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Известны соединения молибдена, содержащие катионы $(\text{Mo}_6\Gamma_8)^{4+}$, например $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Br}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, и анионы $[\text{Mo}_6\Gamma_8\text{X}_6]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{OH}^-$), например $[(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6]^{2-}$, а также соединения типа $[\text{Mo}_6\Gamma_8\text{X}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$, например $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Эти вещества образуются по различным реакциям, например при диспропорционировании:



В октаэдрическом кластерном ионе $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$ (рис. 3.87) атомы хлора расположены в вершинах куба, а атомы молибдена — в центрах его граней с некоторым смещением внутрь.

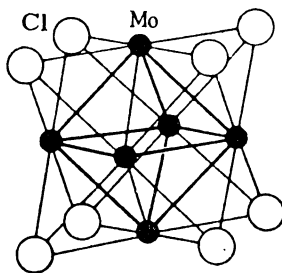
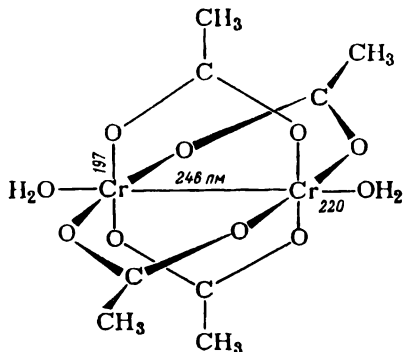


Рис. 3.86. Структура гидратированного ацетата хрома(II) $\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Рис.3.87. Структура иона $(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)^{4+}$

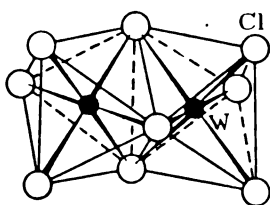


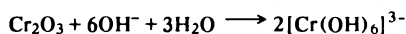
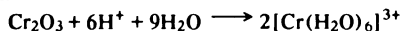
Рис. 3.88. Структура аниона $(W_2Cl_6)^{3-}$

Получены аналогичные кластерные галогениды вольфрама $[W_6Cl_8]Cl_4$, а также галогеновольфрамовые кислоты, например $H_2[(W_6Cl_8)Cl_6] \cdot 8H_2O$.

Наиболее многочисленны и разнообразны по природе соединения Cr^{+3} .

Число соединений Mo^{+3} и W^{+3} невелико, к ним относятся $Mo(OH)_3$, MoF_3 ($F = Cl, Br, I$), $K_4[Mo(CN)_7]$, $M_3[W_2Cl_6]$ ($M = Na, K, Rb, Cs, NH_4$). Анион $[W_2Cl_6]^{3-}$ состоит из двух октаэдров с общей гранью (рис. 3.88). Катионные комплексы Mo^{+3} и W^{+3} редки.

Оксид хрома(III) 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 кремнием или углеродом. Компактный оксид Cr_2O_3 нерастворим в воде, разбавленных кислотах и растворах щелочей, но в высокодисперсном состоянии растворяется в сильных кислотах и растворах щелочей:



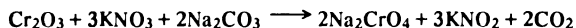
Образующийся в первой реакции комплекс отличается высокой прочностью, и константа его диссоциации на $[Cr(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H^+$ невелика ($K \approx 10^{-4}$).

При сплавлении Cr_2O_3 с оксидами щелочных металлов, щелочами и карбонатами щелочных металлов получают зеленые метакроматы(III) M^+CrO_2 :

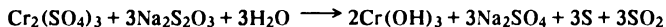


При сплавлении Cr_2O_3 с оксидами щелочноземельных металлов MO образуются соединения $MO \cdot Cr_2O_3$, относящиеся к классу шпинелей.

В щелочной среде соединения Cr^{+3} окисляются в Cr^{+6} , в частности при сплавлении Cr_2O_3 со смесью KOH с $KClO_3$ или Na_2CO_3 с KNO_3 :



Известны гидраты $Cr_2O_3 \cdot nH_2O$ ($n = 1, 3$). Гидроксид $Cr(OH)_3$ образуется при взаимодействии солей Cr^{+3} со щелочами в растворе и при гидролитическом разложении этих солей с участием $M_2^{+}CO_3$, $(NH_4)_2S$, $Na_2S_2O_3$, например:



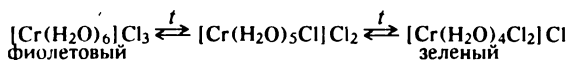
При хранении $Cr(OH)_3$ его реакционная способность снижается за счет постепенной замены связей $Cr-OH \rightarrow Cr$ на связи $Cr-O-Cr$. При нагревании $Cr(OH)_3$ переходит сначала в метагидроксид $CrO(OH)$, а затем в оксид Cr_2O_3 . Гидроксид хрома(III) амфотерен, при растворении в растворах щелочей дает гидроксохроматы(III) $M_n^+[Cr(OH)_{n+3}]$ ($n = 1, 2, 3$; n растет с увеличением концентрации щелочи), а при растворении в кислотах — соответствующие соли Cr^{+3} . Гидроксохроматы(III) получают также при обработке солей Cr^{+3} избытком щелочи:



Гидроксид молибдена(III) $Mo(OH)_3$ получают обработкой соединений Mo^{+3} растворами щелочей или водным аммиаком. Гидроксид $Mo(OH)_3$ медленно растворяется в разбавленных кислотах. Сильный восстановитель, разлагает воду с выделением водорода.

Галогениды хрома(III) CrF_3 и CrI_3 можно получить в виде кристалло-

гидратов по реакции $\text{Cr}(\text{OH})_3$ с HF и HI , а CrCl_3 и CrBr_3 – высокотемпературным синтезом. Хлорид хрома CrCl_3 образуется также при нагревании Cr_2O_3 с углеродом и хлором или 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 $\text{Cr}-\text{Cl}$. Наоборот, гидратированный CrCl_3 в воде растворяется очень быстро, и растворимость его велика. Фторид хрома CrF_3 образует комплексы $\text{K}[\text{CrF}_6]$, $\text{K}_2[\text{CrF}_5(\text{H}_2\text{O})]$, $\text{K}_3[\text{CrF}_6]$. Известны кристаллогидраты $\text{CrF}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и др. В водном растворе при нагревании $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ подвергается следующим превращениям:



При кристаллизации из холодного и горячего растворов могут быть выделены гидратные изомеры $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ и $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Известны все галогениды молибдена(III). Из них MoF_3 образуется при восстановлении MoF_5 молибденом при нагревании, MoCl_3 получается при восстановлении MoCl_5 с помощью H_2 или Mo ; MoBr_3 и MoI_3 образуются при взаимодействии молибдена соответственно с бромом и йодом. Известны также оксогоалогениды $\text{MoOF} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{F} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) и гексагалогеномолибдаты $\text{M}_3^+[\text{MoF}_6]$ ($\text{F} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$).

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 сульфидными щелочных металлов он образует тioxроматы(III) M^+CrS_2 .

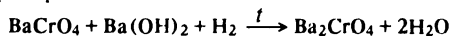
Известно много солей, содержащих Cr^{+3} : сульфат $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, гидросульфаты $n\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot m\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot l\text{H}_2\text{O}$, двойные сульфаты $\text{M}_3^+\text{Cr}(\text{SO}_4)_3$, квасцы $\text{M}^+\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, нитрат $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 7, 5, 9$), ортофосфат $\text{CrPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и др.

Хром(III) обнаруживает сходство с алюминием, что обусловлено близостью радиусов их ионов. Это проявляется в сходстве оксидов $\text{Э}_2\text{O}_3$ (твёрдость, амфотерность), в амфотерности гидроксидов $\text{Э}(\text{OH})_3$, в полной гидролизуемости $\text{Э}_2\text{S}_3$ и $\text{Э}_2(\text{CO}_3)_3$.

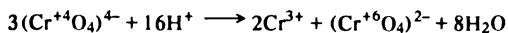
Число соединений Cr^{+4} , Mo^{+4} , W^{+4} ограничено. Соединения Cr^{+4} , как правило, неустойчивы и являются окислителями. Мало растворимый в воде оксид CrO_2 [возможно, это хромат оксохрома(III) $(\text{CrO})_2\text{CrO}_4$] получают при нагревании $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в кислороде под давлением при $t < 400^\circ\text{C}$ или при прокаливании $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ на воздухе. При более сильном нагревании этот оксид диспропорционирует:



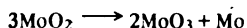
Известны гидраты $\text{CrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Их можно получить обработкой $\text{Cr}(\text{OH})_3$ водным раствором CrO_3 . Получены хроматы(IV) M_4^+CrO_4 и $\text{M}_2^{+2}\text{CrO}_4$ восстановлением хроматов(VI), например:



В подкисленной воде хроматы(IV) диспропорционируют:



Известно пероксоединение $(\text{NH}_3)_3\text{Cr}^{+4}(\text{O}_2)_2$ (рис 3.89a). Оксид молибдена(IV), или диоксид молибдена, MoO_2 образуется при окислении молибдена водяным паром при 800°C , а также при восстановлении MoO_3 водородом или NH_3 при $t < 470^\circ\text{C}$. При нагревании до 1000°C MoO_2 диспропорционирует, но иначе, чем CrO_2 (сказывается малая стойкость Mo_2O_3):



При нагревании MoO_2 без доступа воздуха с гидроксидами щелочноземельных металлов образуются молибдаты(IV) $\text{M}^{+2}\text{MoO}_3$ и $\text{M}_2^{+2}\text{MoO}_4$.

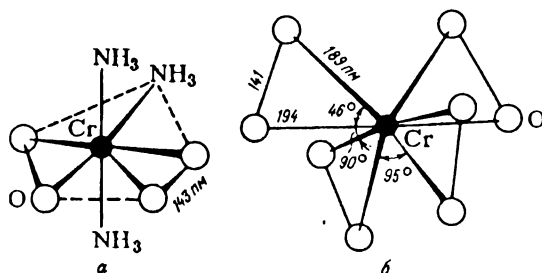


Рис. 3.89. Структура пероксосоединений хрома:

а – пероксохромат аммония $(\text{NH}_3)_3\text{Cr}^{+4}(\text{O}_2)_2$ (пентагональная бипирамида);
б – пероксохромат(V)-ион $[\text{Cr}^{+5}(\text{O}_2)_4]^{3-}$ (додекаэдр)

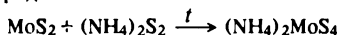
Оксид вольфрама(IV), или диоксид вольфрама, WO_2 получают восстановлением WO_3 металлическим вольфрамом или H_2 . При нагревании на воздухе или в кислороде WO_2 окисляется в WO_3 . Реагирует с HCl (образуются $\text{WO}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2$) и KOH ($\text{K}_2\text{WO}_4 + \text{H}_2$).

Получены галогениды Cr^{+4} . Тетрафторид CrF_4 образуется при взаимодействии хрома или CrF_3 со фтором. Тетрагалогениды CrCl_4 и CrBr_4 , существующие только в газовой фазе, получают при взаимодействии хрома с галогенами. Из тетрагалогенидов молибдена MoCl_4 образуется при нагревании (250°C) MoCl_2 с CCl_4 , MoBr_4 – из элементарных веществ Mo и Br_2 . Из тетрагалогенидов вольфрама WF_4 образуется при длительном восстановлении WF_6 бензолом, WCl_4 и WBr_4 – при взаимодействии соответственно WCl_6 и WBr_6 с Al .

Дисульфид молибдена MoS_2 получают прямым синтезом, а также нагреванием MoO_2 с H_2S (или с $\text{S} + \text{K}_2\text{CO}_3$), восстановлением MoO_3 (H_2S), термической диссоциацией $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$:



При нагревании MoS_2 восстанавливается водородом до молибдена и окисляется кислородом до MoO_3 . При сплавлении с серой и сульфидами щелочных металлов получают растворимые тиосоли $\text{M}_2^{+6}\text{Mo}^{+6}\text{S}_4$, они образуются также при растворении MoS_2 в полисульфиде аммония:



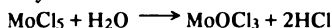
Дисульфид вольфрама WS_2 получают синтезом из простых веществ, а также восстановлением WO_3 (восстановители S , H_2 , $\text{S} + \text{K}_2\text{CO}_3$) и WCl_6 (H_2S).

Mo^{+4} и W^{+4} образуют цианокомплексы $\text{M}^{\frac{1}{3}}[\text{E}(\text{CN})_8] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, в частности $\text{K}_4[\text{E}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; выделены кислоты $\text{H}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_4[\text{W}(\text{CN})_8] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

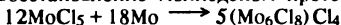
Соединений Cr^{+5} , Mo^{+5} , W^{+5} известно немного. Оксид молибдена(V) Mo_2O_5 образуется при разложении амфотерного оксид-гидроксида $\text{MoO}(\text{OH})_3$. Последнее вещество мало растворимо в воде; оно образуется при действии на соединения M^{+5} в растворе NH_3 или CH_3COONa .

Известны CrF_5 , оксотетрафторохроматы(V) M^+CrOF_4 ($\text{M} = \text{K}, \text{Ag}$), оксопентахлорохроматы(V) $\text{M}^{\frac{1}{2}}\text{CrOCl}_5$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), хроматы(V) $\text{M}^{\frac{1}{3}}\text{CrO}_4$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \frac{1}{2}\text{Ba}$) и пероксохроматы(V) $\text{M}_3\text{CrO}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4$), образующиеся при взаимодействии хроматов(IV) с H_2O_2 (рис. 3.89б).

Из соединений Mo^{+5} получены пентафторид MoF_5 и фторомолибдаты(V) $\text{M}^+[\text{MoF}_6]$. Пентахлорид молибдена MoCl_5 образуется в результате прямого синтеза. Он легко гидролизуется:



и восстанавливается водородом до MoCl_3 , а при более высокой температуре – до молибдена. Восстановление молибденом протекает так:



Известны также $M_2^{+}[MoOCl_5]$, $M_2^{+}[MoOBr_5]$, $M^{+}[MoOCl_4]$ и другие соединения Mo^{+5} .

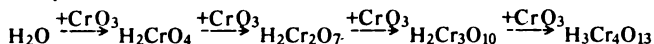
Пентахлорид вольфрама WCl_5 образуется при термическом разложении WCl_6 или его восстановлении водородом. Он гидролизуется аналогично $MoCl_5$, при его окислении образуется оксид-хлорид вольфрама(VI) $WOCl_4$. Пентабромид вольфрама WBr_5 получают как прямым синтезом, так и восстановлением WCl_6 (HBr). Нужно отметить также оксохлоровольфраматы(V) $M^{+}[WOCl_4]$ и октациановольфраматы(V) $M_2^{+}[W(CN)_8] \cdot nH_2O$.

Соединений Cr^{+6} , Mo^{+6} , W^{+6} известно очень много. Из соединений Cr^{+6} следует отметить триоксид CrO_3 , пероксид $CrO(O_2)_2$, хроматы и полихроматы $M_2^{+}(Cr_nO_{3n+1})^{2-}$ ($n=1, 2, 3, 4$), пероксохроматы $M_2^{+}Cr_2O_7^{2-}$, галогенохроматы $MCrO_3G$, оксид-галогениды CrO_2G_2 ($G=F, Cl, Br$). Наиболее устойчивы хроматы и дихроматы, наименее устойчивы оксиды-галогениды хрома CrO_2G_2 и пероксосоединения. Известен фторид CrF_6 . Молибден в высшей степени окисления +6 входит в MoO_3 , MoF_6 ($G=F, Cl, Br$), MoS_3 , $MoSe_3$, $MoOF_4$, $MoOCl_4$, фтороанионы MoF_7^- и MoF_8^{2-} , оксогалогенианы (MoO_nG_m) $^{l-}$, ($G=F, Cl$; $n=2, 3$; $m=2, 3, 4$; $l=1, 2$) 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.

Вольфрам в степени окисления +6 содержится в WO_3 , WF_6 , WCl_6 , WBr_6 , анионах вольфрамов WO_4^{2-} и фтороксовольфрамов $WO_2F_4^{2-}$, 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.

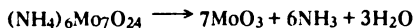
Обилие соединений Mo^{+6} и W^{+6} , в частности оксо соединений, объясняется гораздо большей их устойчивостью по сравнению с соединениями Cr^{+6} .

Хромовый ангидрид CrO_3 получают при взаимодействии хроматов и дихроматов с конц. H_2SO_4 . Это кислотный оксид. Он хорошо растворим в воде с образованием хромовых кислот $H_2Cr_nO_{3n+1}$ ($n=1, 2, 3, 4$); чем концентрированное раствор, тем больше степень конденсации:



CrO_3 — очень сильный окислитель. С хлороводородом CrO_3 образует диоксид-дихлорид хрома CrO_2Cl_2 , аналогичная реакция протекает с HF . При взаимодействии с галогенидами щелочных металлов CrO_3 дает галогенохроматы $M^{+}CrO_3G$.

Триоксид молибдена MoO_3 получают по реакции молибдена с избытком кислорода при нагревании, окислением MoS_2 (окислители O_2 , HNO_3), а также разложением H_2MoO_4 и парамолибдата аммония $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$:



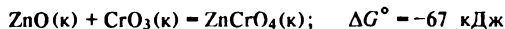
MoO_3 мало растворим в воде и разбавленных кислотах, растворяется в растворах щелочей.

Триоксид вольфрама WO_3 образуется при нагревании вольфрама на воздухе, прокаливании вольфрамовой кислоты и вольфрамата аммония:



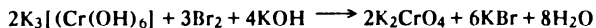
WO_3 практически нерастворим в воде и кислотах, хорошо растворим в расплавах и растворах щелочей (с образованием вольфрамов и поливольфрамов).

В ряду CrO_3 — MoO_3 — WO_3 кислотные свойства оксидов ослабевают, это видно из следующего примера:

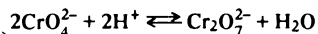


Из хромовых кислот большее значение имеют хромовая H_2CrO_4 и дихромовая $H_2Cr_2O_7$ кислоты. Им соответствуют соли: хроматы и дихроматы.

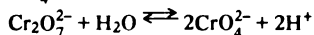
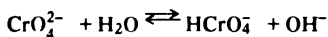
Хроматы $M\frac{1}{2}CrO_4$ получают окислением соединений Cr^{+3} в щелочных растворах хлором и бромом (гипохлоритами, гипобромитами), H_2O_2 и другими окислителями, нейтрализацией растворов CrO_3 , сплавлением соединений Cr^{+3} с окислительно-щелочными смесями, например $KNO_3 + K_2CO_3$, $KClO_3 + KOH$ и по аналогичным реакциям в растворах:



При подкислении водных растворов хроматов образуются дихроматы, в концентрированных растворах – полихроматы. В растворе между хромат- и дихромат-ионами имеется равновесие, которое может быть смещено при введении в раствор некоторых солей, образующих мало растворимые в воде хроматы (Ba, Pb) или дихроматы (Ag), а также под действием кислот и оснований:



С уменьшением pH равновесие смещается вправо (в присутствии HCl образуются ионы CrO_3Cl^-). Таким образом, хроматы устойчивы в нейтральной и щелочной средах (желтая окраска), а дихроматы – в кислой среде (оранжевая окраска). Кислые соли M^+HCrO_4 неизвестны (при соответствующих реакциях получаются дихроматы). В растворе хроматы имеют щелочную реакцию, а дихроматы – кислую:



При подкислении концентрированных растворов дихроматов ионы $Cr_2O_7^{2-}$ переходят в $(Cr_3O_{10})^{2-}$ и $(Cr_4O_{13})^{2-}$, что сопровождается появлением красной окраски:

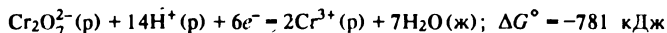


Из растворов могут быть выделены трихроматы $M\frac{1}{2}Cr_3O_{10}$ и тетрахроматы $M\frac{1}{2}Cr_4O_{13}$. При действии воды три- и тетрахроматы разлагаются на $H_2Cr_2O_7$ и соответствующий дихромат.

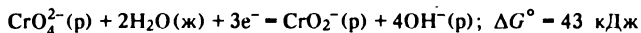
Хроматы и дихроматы при сильном нагревании разлагаются с образованием Cr_2O_3 и хроматов(III). Дихроматы калия и натрия $K_2Cr_2O_7$ и $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ служат исходными продуктами для получения различных соединений хрома. Как правило, дихроматы растворяются в воде лучше хроматов.

Хроматы и дихроматы – сильные окислители. Они окисляют I^- , H_2S , SO_2 , Fe^{2+} и другие восстановители.

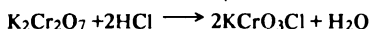
Дихромат калия проявляет сильные окислительные свойства в кислой среде:



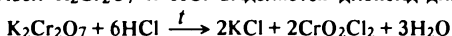
В результате этой реакции окраска раствора переходит из оранжевой в зеленую. Хроматы в щелочной среде – менее энергичные окислители, чем дихроматы в кислой среде:



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:



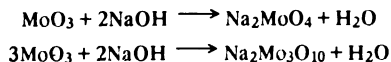
При нагревании смеси $K_2Cr_2O_7$ и HCl выделяется диоксид-дихлорид хрома:



Молибденовая и вольфрамовая кислоты H_2MoO_4 и H_2WO_4 образуются при

подкислении растворов молибдатов и вольфраматов (при комнатной температуре выделяются осадки $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

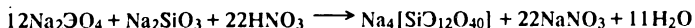
При действии щелочей на $\text{H}_2\text{MoO}_4(\text{H}_2\text{WO}_4)$ или при сплавлении $\text{MoO}_3(\text{WO}_3)$ со щелочами в зависимости от соотношения количеств реагентов образуются молибдаты (вольфраматы) и изополимолибдаты (изополивольфраматы):



Изополисоединения Mo^{+6} имеют различный состав, например известны $\text{M}_2^{+}\text{Mo}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n=2, 3, 4$), $\text{M}_6\text{Mo}_n\text{O}_{3n+3}$ ($n=6, 7$), $\text{M}_1^+\text{Mo}_8\text{O}_{26}$. Еще более разнообразные изополисоединения образует W^{+6} . Таким образом, тенденция к полимеризации от хрома к вольфраму возрастает. Различные изополисоединения, например содержащие анионы $(\text{H}_n\text{Mo}_6\text{O}_{21})^{(6-n)-}$ ($n=0, 1, 2, 3$), $(\text{HW}_6\text{O}_{21})^{5-}$, получаются также при добавлении к растворам M_1^+MoO_4 (M_1^+WO_4) кислот; состав изополисоединения зависит от условий (температура, концентрация, pH, длительность взаимодействия). Строение некоторых изополианионов показано на рис. 3.90.

В результате частичного восстановления вольфраматов щелочных и щелочноземельных металлов, например водородом при нагревании, образуются так называемые вольфрамовые бронзы Na_xWO_3 , $0,3 < x < 0,9$. Это нестехиометрические соединения; в них один валентный электрон атома вольфрама делокализуется в решетке подобно электрону в металлах. Поэтому эти соединения обладают металлическим блеском, высокой тепло- и электропроводностью, т. е. свойствами, типичными для металлов.

Для молибдена и вольфрама характерно образование гетерополиокислот, т. е. полиокислот, содержащих в анионе, кроме кислорода и молибдена или вольфрама, еще другой элемент, которым может быть P, Si, B, Te и др. По меньшей мере 35 элементов могут входить в состав гетерополисоединений в качестве гетероатомов. 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 реакцию образования соединений, содержащих 12 атомов Mo или W в молекуле 12-гетерополисоединений:



Известны гетерополисоединения, содержащие 12, 11, 9, 6, 5 атомов Mo или W и др. Примером может служить $\text{K}_6[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Применяемая для обнаружения фосфорной кислоты и ее солей «молибденовая жидкость», содержащая молибдат аммония и HNO_3 , образует с PO_4^{3-} ярко-желтый осадок $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Наиболее многочисленны и устойчивы 6- и 12-гетерополисоединения молибдена и 12-гетерополисоединения вольфрама; 6-гетерополисоединения молибдена имеют кольцевую структуру (рис. 3.90а).

Для Cr, Mo, W в степени окисления +6, +5 и +4 характерно образование пероксоединений.

Известен пероксид CrO_5 , имеющий строение $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$. Это малоустойчивое соединение темно-синего цвета, существующее в растворах. Оно получается при обработке растворов хроматов или дихроматов диэтиловым эфиром и смесью H_2O_2 и H_2SO_4 . Эфиром экстрагируют хорошо растворимый в нем пероксид 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 с помощью H_2O_2). Из растворов CrO_5 в эфире, пиридине и других растворителях можно выделить аддукты $\text{CrO}_5 \cdot \text{L}$, где L — молекула эфира или другого донора электронной пары. При действии 30%-го пероксида водорода H_2O_2 на концентрированный раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ при 0°C может быть выделен пероксхромат $[\text{Cr}(\text{O}_2)_2\text{O}(\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Действием H_2O_2 на щелочные растворы хроматов полу-

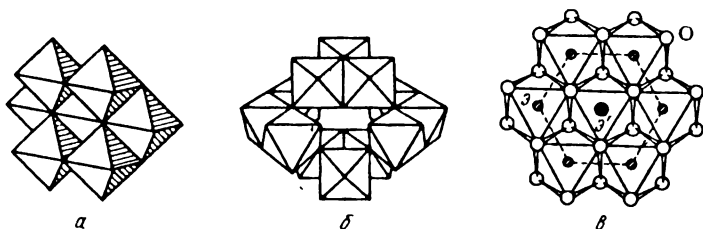


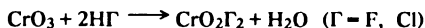
Рис. 3.90. Структура некоторых изо- и гетерополианионов, построенных из октаэдрических групп MoO_6 и WO_6 :

а – анион парамолибдата $(\text{Mo}_7\text{O}_{24})^{6-}$, центральный октаэдр окружен 6 другими и имеет с ними общие ребра; *б* – группа $\text{W}_{12}\text{O}_{42}$ в анионе додекавольфрамата $\text{M}_{10}(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$, которая представляет собой соединенные вершинами 4 группы, каждая состоит из трех октаэдров WO_6 , соединенных ребрами; *в* – группы $\text{Э}'\text{Э}_6\text{O}_{24}$ ($\text{Э} = \text{Mo}^{+6}$, $\text{Э} = \text{Te}^{+6}$, Co^{+3} , Cr^{+3} и др.), октаэдр $\text{Э}'\text{O}_6$ находится в центре плоского кольца, образованного из 6 октаэдров ЭO_6 , соединенных ребрами

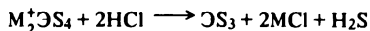
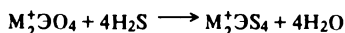
чают $\text{M}_3[\text{Cr}(\text{O}_2)_4]$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4$). Строение аниона $(\text{CrO}_8)^{2-}$ показано на рис. 3.89б.

При смешивании охлажденных концентрированных растворов молибдата Na_2MoO_4 и H_2O_2 образуется красный перексомолибдат $\text{Na}_2[\text{Mo}(\text{O}_2)_2\text{O}_4]$, который можно осадить из раствора добавлением этанола (эта соль в спирте мало растворима). При комнатной температуре Na_2MoO_8 медленно отщепляет кислород, превращаясь в желтый перексомолибдат $\text{Na}_2[\text{Mo}(\text{O}_2)\text{O}_4]$. Получена пероксокислота $\text{H}_2\text{MoO}_5 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$. Известны перексовольфраматы $\text{M}_2^+[\text{W}(\text{O}_2)_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{M}_2^+[\text{W}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4]$.

Известны гексагалогениды MoF_6 , WF_6 , WCl_6 , WBr_6 . Их получают взаимодействием молибдена или вольфрама с избытком галогена. Получены также оксогалогениды MoOF_4 ($\Gamma = \text{F}, \text{Cl}$), $\text{WO}\Gamma_4$ ($\Gamma = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$), $\text{CrO}_2\Gamma_2$, $\text{MoO}_2\Gamma_2$. Оксогалогениды $\text{CrO}_2\Gamma_2$ получают по реакциям:



Сульфиды MoS_3 и WS_3 получают с помощью реакций:



При нагревании трисульфиды ЭS_3 легко отщепляют серу, превращаясь в дисульфиды ЭS_2 .

6. Примечание. Хром вводят как легирующую добавку в различные сорта стали (инструментальные, жаростойкие и др.). Из хромосодержащих сталей изготавливают, в частности, лопатки газовых турбин и детали реактивных двигателей. Сталь, содержащая 13% Cr, является 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 °С. 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 вплавляется в стекло (специальный сорт, называемый «молибденовым стеклом»). В электровакуумных приборах используют также вольфрам. Значительная часть добываемого вольфрама идет на изготовление нитей в лампах накаливания.

Молибден и вольфрам используют в лабораторных приборах для создания высоких температур. Трубчатые печи с молибденовой обмоткой, помещенной в защитную атмосферу (H_2 или пар CH_3OH), длительное время могут поддерживать температуру 1400 °С, печь с вольфрамовым нагревателем, находящимся в вакууме, развивает температуру до ≈ 2500 °С.

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. Дихромат калия часто применяют в качестве окислителя в органических синтезах. Дихромат натрия 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. Оксид 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 служат катализаторами, MoS_2 – важный полупроводниковый материал (применяется, в частности, для изготовления термоэлементов с высоким КПД), кроме того, его используют как твердую смазку движущихся электрических контактов, а также деталей, работающих при повышенной температуре.

Дополнение

$$w = 0$$

Металлические Cr, Mo, W – р-элементы. α -Fe, $d(Cr-Cr) = 254$ пм, $d(Mo-Mo) = 280$ пм, $d(W-W) = 281$ пм.

Карбонилы. $Cr(CO)_6$ – бесцветный, молекула окт., $d(Cr-Cr) = 192$ пм, $d(C-O) = 116$ пм, возг. при 147 °С; $Mo(CO)_6(k)$ и $W(CO)_6(k)$ – бесцветные, молекулы окт., $d(Mo-C) = 213$ пм, $d(W-C) = 230$ пм, $d(C-O) = 115$ пм.

Трифторофосфиновые комплексы. $Cr(PF_3)_6(k)$, $Mo(PF_3)_6$ 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. 3.91). Нитрозил хрома $Cr(NO)_4(k)$ – темно-коричневый.

Карбонильные комплексы. $[Cr(CO)_3(NH_3)_3](k)$, $[Cr(CO)_5NI_3](k)$, $M^+[Cr(CO)_5\Gamma](k)$ ($\Gamma = Cl-I$), $Na_2[Cr(CO)_5](k)$, $Na_2[Cr_2(CO)_{10}](k)$ – анион представляет собой два окт. с общим ребром. Все имеют желтую окраску.

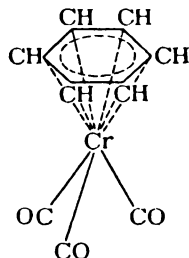


Рис. 3.91. Строение молекулы $Cr(CO)_3(C_6H_6)$

Нитриды. Cr_2N — т. пл. 1650°C ; CrN — т.пл. 1500°C .
Карбиды. Cr_{23}C_6 ($\approx \text{Cr}_4\text{C}$) — т. пл. 1900°C (с разл.); Cr_7C_3 — т. пл. 1680°C ; Cr_3C_2 — т. пл. 1520°C , $\text{CrC}(\text{к})$; Mo_2C — т. пл. 2690°C , WC — т. пл. 2600°C (с разл.); W_2C — т. пл. 2700°C ; все карбиды очень твердые, кислотоупорные, устойчивы к окислению.

$w = +2$

$\text{CrO}(\text{к})$ — черный, при 700°C разл. на Cr и Cr_2O_3 ; $\text{Cr}(\text{OH})_2$ — желтый.
Галогениды. CrF_2 — серый, т.пл. 1100°C ; не раств. в H_2O ; CrCl_2 — бесцветный, т.пл. 824°C ; CrBr_2 — бесцветный, т.пл. 842°C ; $\text{CrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{к})$; CrI_2 — красный, т.пл. 795°C .
Перхлорат $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ — синий;
 $\text{CrS}(\text{к})$ — черный, не раств. в H_2O ; $\text{M}_4[\text{Cr}(\text{CN})_6](\text{к})$ — синий, $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ — красный, т.пл. 173°C .

$w = +3$

Оксиды и гидроксиды. Cr_2O_3 — темно-зеленый, реш. корунда, т.пл. 2275°C (под давлением); $\text{CrO}(\text{OH})(\text{к})$ — зеленый, реш. CdI_2 ; $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{к})$ — реш. $\text{Al}(\text{OH})_3$; $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ — серо-голубой, аморфный; $\text{Mo}(\text{OH})_3$ — черный.

Галогениды. CrF_3 — зеленый, возг. при 1200°C ; $\text{CrF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 3; 6$); CrCl_3 — фиолетовый, т.пл. 1150°C ; $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{к})$; $\text{CrBr}_3(\text{к})$ — темно-зеленый; $\text{CrBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{к})$; $\text{CrI}_3(\text{к})$ — черный; $\text{CrI}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}(\text{к})$.

Соли хрома(III). $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3(\text{к})$ — светло-розовый; $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ — фиолетовый; квасцы $\text{MCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}(\text{к})$, $\text{M} = \text{Na} - \text{Cs}$, NH_4 , Ti — фиолетовые; $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ — зеленый порошок, разл. при 60°C ; $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ — фиолетовый; $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ — сине-фиолетовый.

$\text{Cr}_2\text{S}_3(\text{к})$ — черный, не раств. 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 не реагирует с H_2O .

Комплексы хрома(III). $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ обладает плеохроизмом (в зависимости от направления луча кажется красным или сине-зеленым), имеется два оптических изомера данного соединения; $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6](\text{к})$ — желтый, разл. при 150°C ; $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{SCN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ — красно-фиолетовый, *транс*- $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2](\text{к})$ — красный (соль Рейнеке).

Комплексы молибдена(III). $\text{K}_2[\text{Mo}(\text{CN})_5](\text{к})$ — красный; $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_7] \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ — черный.

$w = +4$

Оксиды и гидроксиды. $\text{CrO}_2(\text{к})$ — черный, реш. рутила, разл. при 450°C , обладает металлической проводимостью, ферромагнетик; $\text{MoO}_2(\text{к})$ — коричневым; $\text{MoO}(\text{OH})_2$ — зеленый; $\text{WO}_2(\text{к})$ — коричневым, т.пл. $\approx 1270^\circ\text{C}$, т.кип. $\approx 1700^\circ\text{C}$.

MoS_2 — т.пл. $\approx 2100^\circ\text{C}$, серый, графитоподобный.

Хроматы(IV). $\text{Na}_4\text{CrO}_4(\text{к})$ — зеленый; $\text{M}^{2+}\text{CrO}_4(\text{к})$; $\text{M}_2^{3+}\text{CrO}_4(\text{к})$ — темно-синие; $\text{Ba}_3\text{CrO}_5(\text{к})$ — зеленый. CrF_4 — темно-зеленый, т.пл. $\approx 200^\circ\text{C}$.

Цианидные комплексы. $\text{K}_4[\text{Cr}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{к})$, ($\text{O} = \text{Mo}$, W) — желтые, анион — додекаэдр (в реш.) и антипризма (в растворе), $d(\text{Mo} - \text{C}) = 216$ пм.

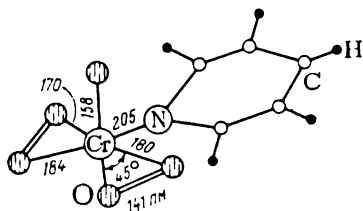
$w = +5$

CrF_5 — малиновый, т.пл. 30°C .

Хроматы(V). $\text{M}_2^{3+}\text{CrO}_4(\text{к})$ — зеленые; $\text{M}_2^{3+}(\text{CrO}_4)_2(\text{к})$ ($\text{M} = \text{Ca}$, Ba) — черные, анион — тетраэдр, $d(\text{Cr} - \text{O}) = 167$ пм.

$w = +6$

Рис. 3.92. Строение молекулы $\text{CrO}_5 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$



Оксиды. CrO_3 — темно-красный, т.пл. 197°C , реш. состоит из цепей тетраэдров $[\text{CrO}_4]$, $d(\text{Cr}-\text{O}) = 160$ пм (концевое) и 175 пм (мостиковое), $\angle\text{CrOCr} = 143^\circ$; MoO_3 — светло-зеленый, при нагревании становится желтым, т.пл. 795°C , т.кип. 1155°C ; $\text{WO}_3(\text{к})$ — желтый, т.пл. 1473°C , т. кип. 1750°C .

Кислоты. H_2MoO_4 — бесцветная, выделяется из горячих растворов, разл. при 115°C , реш. состоит из цепей октаэдров, содержащих MoO_4 и H_2O , $d(\text{Mo}-\text{O}) = 169\text{--}228$ пм, $d(\text{Mo}-\text{OH}_2) = 235$ пм; $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{к})$ — желтая, разл. при 70°C , реш. состоит из слоев октаэдров $[\text{MoO}_6]$ и ионов H_3O^+ ; $\text{H}_2\text{WO}_4(\text{к})$ — желтая, разл. при 100°C ; кристаллогидрат $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — белый, образуется при 20°C .

Хроматы(к). Растворимые в воде: $\text{Li}_2\text{CrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Na_2CrO_4 — т.пл. 792°C ; $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — т.пл. 20°C ; K_2CrO_4 — т.пл. 975°C ; $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ разл. при 200°C . Мало растворимые в воде: BaCrO_4 , $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Ag_2CrO_4 .

Дихроматы(к). $\text{Li}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ — т.пл. 320°C , разл. при 400°C ; $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ — т.пл. 398°C , разл. при $t > 500^\circ\text{C}$; $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ при 200°C бурно разл. на Cr_2O_3 , N_2 и H_2O .

Трихроматы. $\text{M}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}(\text{к})$ ($\text{M} = \text{NH}_4$, $\text{K} = \text{Cs}$) — красные, $\text{K}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ при 243°C разл. на K_2CrO_7 и CrO_3 .

Тетрахроматы. $\text{M}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}(\text{к})$ ($\text{M} = \text{K} - \text{Cs}$) — коричневые; $\text{K}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$ при 210°C разл. на $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и CrO_3 .

Оксогалогениды. CrO_2F_2 — красно-фиолетовый, т.пл. 30°C , медленно полимеризуется, превращаясь в серый $(\text{CrO}_2\text{F}_2)_n$; CrO_2Cl_2 — красный, т.пл. -97°C , т.кип. 117°C , молекулы — искаженные тетраэдры, $d(\text{Cr}-\text{O}) = 157$ пм, $d(\text{Cr}-\text{F}) = 174$ пм (F) и 212 пм (Cl), $\angle\text{OCrO} = 105^\circ$, $\angle\text{FCrF} = 119^\circ$ (F) и 113° (Cl).

Оксотрифторид CrOF_4 — красный, т.пл. 55°C .

Аддукты пероксида хрома(VI). $\text{CrO}_5 \cdot \text{L}(\text{к})$ [$\text{L} = (\text{CH}_3)_2\text{O}$ (взрывается при 30°C), Py (стабилен)] — синие (рис. 3.92).

Пероксохроматы: $\text{M}[\text{Cr}(\text{O}_2)_2\text{O}(\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{к})$ ($\text{M} = \text{K}$, NH_4 , Ti) — сине-фиолетовые, медленно разл. при 20°C ; $\text{M}_3[\text{Cr}(\text{O}_2)_4](\text{к})$ ($\text{M} = \text{Na}$, K , NH_4) — красно-коричневые, разл. при $t > 100^\circ\text{C}$.

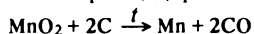
8.5. ПОДГРУППА VIIБ (МАРГАНЕЦ, ТЕХНЕЦИЙ, РЕНИЙ)

1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения. Для марганца характерны степени окисления: +2 (соли Mn^{2+} , в частности, $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), +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, например 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 — радиоактивный элемент, его получают искусственно с помощью ядерных превращений. Содержание марганца в земной коре составляет $9 \cdot 10^{-2}\%$, рения $7 \cdot 10^{-8}\%$. 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 .

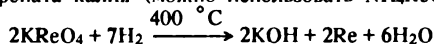
3. Получение. Марганец получают восстановлением его оксидов углеродом или кремнием (в виде силикомарганца), реже – алюминием:



Если в качестве исходного сырья применяют смесь пиролюзита с оксидами железа, то образуется сплав марганца с железом – ферромарганец. Поскольку марганец 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:



Рений выделяют из отходов переработки руд молибдена и других металлов, причем вследствие очень малого содержания Re предварительно проводят концентрирование. Для получения чистого рения применяют реакцию восстановления водородом перрената калия (можно использовать NH_4ReO_4 или Re_2O_7):



Рений выделяется в виде мелкого пирофорного порошка, который отделяют от KOH промыванием водой. Компактный металл получают методами порошковой металлургии.

Изотоп ^{99}Tc (период полураспада $2 \cdot 10^5$ лет) – 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 (для этого уран растворяют в HNO_3 и обрабатывают раствор сероводородом, при этом выпадает осадок Tc_2S_7).

4. Свойства. Марганец, технеций, рений – серебристо-белые, твердые, тугоплавкие металлы (рений по тугоплавкости уступает только вольфраму). Получаемый обычными способами марганец хрупок. Однако очень чистый марганец можно прокатывать и штамповать. Некоторые свойства Mn, Tc и Re указаны в табл. 3.10.

Внешние электронные уровни атомов имеют строение: Mn $3d^5 4s^2$, Tc $4d^5 5s^2$, Re $4f^{14} 5d^5 6s^2$. Благодаря наличию семи валентных электронов данные элементы способны проявлять разнообразные степени окисления от 0 до +7.

Для элементов подгруппы VIIБ, как и других побочных подгрупп, при переходе от Mn к Re увеличивается устойчивость соединений с высшей степенью окисления элементов и усиливается тенденция 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 сохраняет устойчивость при нагревании на воздухе благодаря образованию защитной пленки Mn_2O_3 . При нагревании же технеция и рения в присутствии кислорода образуются летучие оксиды Tc_2O_7 и Re_2O_7 , которые не защищают металл от дальнейшего окисления. С водой в интервале 0–100 °C эти металлы практически не реагируют.

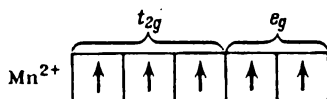
Марганец медленно реагирует с кислотами с выделением водорода и образованием соли Mn^{2+} . Технеций и рений переводятся в раствор с помощью HNO_3 и H_2O_2 с получением кислот соответственно HTeO_4 и HReO_4 .

Таблица 3.10. Некоторые свойства марганца, технеция, рения

Металл	Т.пл., °C	Т.кип., °C	ρ , г/см ³	Стандартный электродный потенциал φ° , В
Mn	1245	2120	7,4	–1,179 (Mn^{2+}/Mn)
Tc	2200	4600	11,5	0,47 (TcO_2/Tc)
Re	3180	5640	21,0	0,37 (ReO_4^-/Re)

При нагревании Mn, Te и Re энергично взаимодействуют с галогенами, причем с фтором и хлором марганец образуют MnF_3 и MnF_4 , $MnCl_2$, а рений дает ReF_6 и $ReCl_5$. 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 d -элементов. Это связано с электронной конфигурацией d^5 иона Mn^{2+} . В высокоспиновом комплексе электроны заполняют по одному все d -орбитали



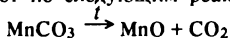
В результате на орбиталях содержатся d -электроны как с высокой, так и с низкой энергией; суммарный выигрыш энергии, обусловленный действием поля лигандов, равен нулю.

В водных растворах ионы Mn^{2+} образуют октаэдрический аквакомплекс $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$, 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 водного аммиака на растворы солей Mn^{2+} осаждается гидроксид $Mn(OH)_2$, аминоподобные комплексы не образуются. При действии цианидов на соли Mn^{2+} образуются комплексы, содержащие ионы $[Mn(CN)_6]^{4-}$, которые легко окисляются на воздухе. Как обычно, комплексообразование стабилизирует неустойчивые в водном растворе состояния окисления. Так, могут быть получены в кристаллическом состоянии галогеноманганаты $M_2^+[Mn^{+3}F_6]$, $M_2^+[Mn^{+3}Cl_6]$ (красные), $M_2^+[Mn^{+4}F_6]$ (желтые), $M_2^+[Mn^{+4}Cl_6]$ (красные). Ионы $[MnF_6]^{2-}$ имеют октаэдрическое строение, кристаллическая решетка $K_2[MnCl_6]$ такая же, как у $K_2[PtCl_6]$, $d(Mn-Cl) = 227$ пм.

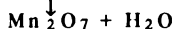
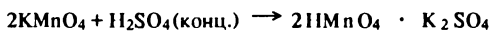
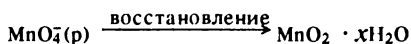
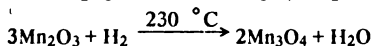
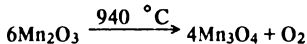
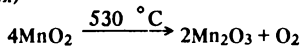
На примере марганца очень хорошо видна зависимость кислотно-основных свойств соединений от степени окисления образующего их элемента: $Mn(OH)_2$ — основание средней силы, $Mn(OH)_4$ (точнее, $MnO_2 \cdot xH_2O$) — очень слабое основание, $HMnO_4$ — сильная кислота.

5. Соединения. Марганец, технеций и рений с водородом химически не взаимодействуют.

Оксиды марганца получают по следующим реакциям:



(прокаливание $MnCO_3$ следует проводить в инертной атмосфере, иначе образующийся MnO окисляется)

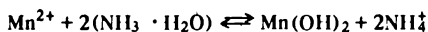


За исключением Mn_2O_7 , оксиды марганца — твердые вещества. Это нестехиометрические соединения (кроме Mn_2O_7), и приведенные формулы только приблизительно выражают их состав: $[Mn_3O_4]$ — двойной оксид, имеет строение $Mn_2^{3+}(Mn^{4+}O_4)$. Все они полупроводники. Оксиды марганца(III) и (IV) — довольно сильные окислители.

Высший оксид марганца (VII) Mn_2O_7 — зеленовато-бурая маслянистая жидкость. Взрывается даже при слабом ударе и нагревании, разлагаясь на Mn_2O_3 и O_2 ; при медленном разложении образуется MnO_2 . 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 .

Оксиды 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 $ЭО_2$ и O_2 ΔH° равно соответственно -316 и $+369$ кДж/моль). Оксид Re_2O_7 гигроскопичен, при поглощении влаги образуется раствор ренийевой кислоты $HReO_4$.

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



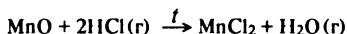
обратима и раствор $NH_3 + NH_4Cl$ не осаждает $Mn(OH)_2$ [аналогично не образуется осадок $Mg(OH)_2$ при действии раствора $NH_3 + NH_4Cl$ на соли Mg^{2+}]. При нагревании с концентрированными растворами щелочей $Mn(OH)_2$ образует красные гидроксоманганаты(II). В отличие от гидратированного иона Mn^{2+} в гидроксиде марганец легко окисляется кислородом:



Формула гидроксида марганца (IV) $Mn(OH)_4$ условна, получающееся вещество (бурая окраска) имеет переменный состав, который более точно можно выразить $MnO_2 \cdot xH_2O$. Относительная стабильность MnO_2 обусловлена конфигурацией d^3 иона Mn^{4+} [аналогично стабильности $Cr^{3+}(d^3)$]. Гидратированный и безводный диоксид марганца MnO_2 — окислитель, конечным продуктом реакции с его участием обычно являются соединения Mn^{2+} .

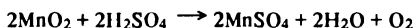
Практическое применение находят многие соли Mn^{2+} .

Безводный хлорид марганца (II) $MnCl_2$ получают по реакции:



Аналогично могут быть синтезированы другие галогениды Mn^{2+} . Все они растворяются в воде (фторид малорастворим) и образуют 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 конц. H_2SO_4 :



Раньше эту реакцию применяли как лабораторный метод получения кислоты. 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:

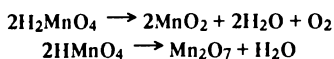


При выпаривании полученного раствора кристаллизуется $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Безводный нитрат $Mn(NO_3)_2$ нельзя получить удалением воды из кристаллогидрата. Обычно его синтезируют в среде жидкого N_2O_4 , например по реакции:

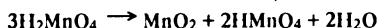


Соединения Mn^{+3} , Mn^{+4} и Mn^{+5} в водных растворах обычно неустойчивы и не имеют большого практического значения (за исключением MnO_2).

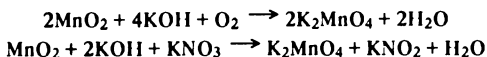
Состояниям Mn^{+6} и Mn^{+7} соответствуют нестойкие кислоты H_2MnO_4 и $HMnO_4$, которые при получении (действием конц. H_2SO_4 на их соли) мгновенно разлагаются:



Марганцовая кислота $HMnO_4$ может существовать в подкисленном водном растворе, а H_2MnO_4 в растворе сразу же диспропорционирует:



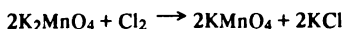
Соли H_2MnO_4 – манганаты(VI) – получают сплавлением MnO_2 со щелочью в присутствии кислорода или других окислителей:



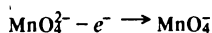
Манганаты(VI) – соединения ярко-зеленого цвета. Устойчивы только в щелочной среде, в нейтральном и кислом растворе диспропорционируют:



При действии сильных окислителей манганаты(VI) превращаются в перманганаты. Например, реакция с хлором (в щелочной среде) протекает по уравнению:

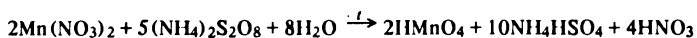
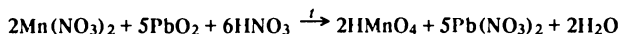


В промышленности перманганат калия получают электрохимическим окислением манганата:



Используют также электрохимическое окисление ферромарганца в щелочной среде (KOH). Из ферромарганца изготавливают аноды. При окислении на аноде образуются $KMnO_4$ и нерастворимый оксид $Fe(OH)_3$, 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 интенсивно красно-фиолетовый раствор становится бесцветным, перманганат калия широко используют в количественном анализе для определения восстановителей титрованием (метод перманганатометрии). Конечную точку титрования отмечают по установлению исчезающей окраски $KMnO_4$, таким образом, индикатором в данном случае является сам титрант. В аналитической химии используют также реакции окисления Mn^{2+} в растворе до MnO_4^- :



Вторая реакция идет быстрее в присутствии катализатора – ионов Ag^+ . С помощью данных реакций обнаруживают Mn^{2+} .

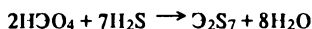
Перманганат калия – сильный окислитель, в зависимости от pH среды образуются различные продукты его восстановления (см. разд. 4.9). При нагревании $KMnO_4$ разлагается:



Техническая кислота $HTcO_4$ (темно-красные кристаллы) образуется при взаимодействии Tc_2O_7 и H_2O . При внесении Re_2O_7 в воду получается бесцветный раствор ренийевой 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 кислоты $HTcO_4$ –

пертехнетаты – и соли кислоты HReO_4 – перренаты – бесцветны (если бесцветен катион). Большинство их хорошо растворимо в воде. При нагревании пертехнетаты и перренаты щелочных металлов, в отличие от перманганатов, плавятся (при $500\text{--}600^\circ\text{C}$), не разлагаясь.

Только для Tc^{+7} и Re^{+7} известны сульфиды состава O_2S_7 , которые образуются при действии H_2S на растворы технециевой и ренийевой кислот:



Это черные твердые вещества, растворяются в кислотах-окислителях (при этом происходит окисление S^{2-} и образование HNO_4).

6. Применение. Наибольшее значение из элементов подгруппы VIIБ имеет марганец. Его применяют в качестве добавки к стали, улучшающей ее свойства. Поскольку марганец обладает большим сродством к сере, чем железо (ΔG_f° для MnS и FeS соответственно равно -218 и -101 кДж/моль), то при введении ферромарганца в расплавленную сталь 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 и делают ее ломкой, особенно при повышенных температурах. Непрореагировавший с серой марганец остался в стали, что еще более улучшает ее свойства. Кроме серы, марганец связывает растворенный в стали кислород, присутствие которого также нежелательно.

Повышенную стойкость к ударам и истиранию имеет марганцовистая сталь (содержание в ней марганца в зависимости от марки составляет $0,3\text{--}14\%$). В технике используют много других сплавов марганца. Из сплавов Гейслера (Al-Mn) изготавливают очень сильные постоянные магниты. Манганин ($12\% \text{ Mn}$, $3\% \text{ Ni}$, $85\% \text{ Cu}$) обладает ничтожно малым температурным коэффициентом электросопротивления и другими ценными электротехническими свойствами. Благодаря использованию манганиновых сопротивлений в электроизмерительных приборах при определении разности потенциалов $\Delta\varphi$ достигается точность $10^{-4}\%$ и более высокая. Поскольку экспериментальные методы определения многих физико-химических параметров основаны на измерении $\Delta\varphi$, точность установленных физико-химических констант в значительной степени обусловлена исключительными свойствами манганина.

Диоксид марганца MnO_2 широко используют в качестве окислителя (деполяризатора) в химических источниках тока. Перманганат калия применяют как окислитель во многих органических синтезах, в аналитической химии (перманганатометрия), в медицине. Соединения марганца входят в состав многих катализаторов, в частности, содержатся в ускорителях «высыхания» масляной краски (точнее масло, входящее в состав краски, не высыхает, а окисляется кислородом воздуха, образуя при этом полимер).

Технеций вследствие заметной радиоактивности и трудности выделения не получил пока большого применения. Его используют, в основном, в научных исследованиях. Имеются сообщения, что пертехнетаты являются очень хорошими ингибиторами коррозии металлов.

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 (устойчив при стандартных условиях) – реш. α -Fe, $d(\text{Mn-Mn}) = 260$ пм; Tc – реш. Mg, $d(\text{Tc-Tc}) = 273$ пм; Re – реш. Mg, $d(\text{Re-Re}) = 276$ пм.

Карбонилы и их производные. $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ (к) (рис. 3.93) – золотисто-желтый, т. пл. 154°C ; $\text{H}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ (ж) – бесцветный, т. пл. -25°C , молекула окт., кислота, $K = 10^{-7}$; $\text{M}^+[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ (к) – анион – тригон. бипирамида; $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{X}]$ (к) ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NO}_3, \text{SCN}$);

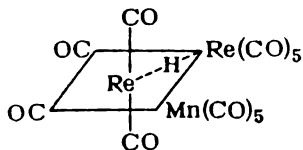
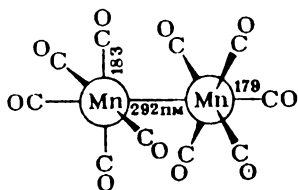


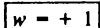
Рис. 3.93. Строение молекулы $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$

Рис. 3.94. Строение молекулы $[\text{HReMn}(\text{CO})_{14}]$

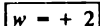
$[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{F}]_2$ – молекула представляет собой два октаэдра с общим ребром; $[\text{TC}_2(\text{CO})_{10}]$ – т. пл. 160°C ; $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}]$ (к) – бесцветный, устойчив на воздухе, т. пл. 177°C , структура аналогична $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$; $[\text{H}[\text{Re}_2\text{Mn}(\text{CO})_{14}]]$ (рис. 3.94), $d(\text{Mn}-\text{Re}) = 296$ пм, $d(\text{Re}-\text{H}) = 196$ пм. Известно много других карбонильных соединений рения.

Гидридоренаты. $\text{K}_2[\text{ReH}_9]$ (к) – бесцветный, известны $\text{Na}_2[\text{ReH}_9]$, $\text{Ba}[\text{ReH}_9]$; ион $[\text{ReH}_9]^{2-}$ – трехгранная призма, атомы H находятся на вершинах и в центрах граней, атом Re – в центре призмы, $d(\text{Re}-\text{H}) = 168$ пм, $\angle \text{HReH} = 94^\circ$. Эти соединения существуют в водном растворе при $\text{pH} > 7$, $[\text{Re}(\text{PF}_3)_5]_2$ – бесцветный, т. пл. 182°C ; $[\text{H}[\text{Re}(\text{RF}_3)_5]]$ – т. пл. 43°C ; $\text{K}[\text{Re}(\text{PF}_3)_5]$ (к).

Карбиды, фосфиды, нитриды. Mn_7C_3 (к); Mn_{23}C_6 (к); Mn_3C – т. пл. 1520°C ; TcC , TcC_2 – желтый, т. пл. 2655°C ; Mn_2P (к); MnP (к); Re_2P (к); ReP (к); ReP_2 (к); Mn_4N (к); Mn_2N (к); Mn_3N_2 (к).

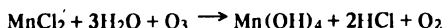


Гексацианоренат(I) калия $\text{K}_5[\text{Re}(\text{CN})_6]$ (к) – зеленый.



MnO_x ($x = 1,0 \div 1,13$) – зеленый, т. пл. 1780°C , реш. NaCl , полупроводник.

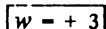
Соли марганца(II). $\text{MnS} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (к), ПР $= 10^{-15}$, раств. в 0,2 н. HCl ; MnS (к) – зеленый, реш. NaCl ; MnSO_4 – бесцветный, т. пл. 700°C , разл. при 850°C , образует кристаллогидраты с 4, 5, 7 H_2O ; $\text{Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (к) – красный (соль Туттона), раств. в H_2O ; MnF_2 – розовый, реш. рутила (TiO_2), т. пл. 930°C ; $\text{MnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (к); MnCl_2 – розовый, реш. CdCl_2 , т. пл. 650°C , т. кип. 1231°C ; $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (к); MnBr_2 – розовый, реш. CdI_2 , т. пл. 698°C ; $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (к); MnI_2 – розовый, реш. CdI_2 , т. пл. 638°C ; $\text{MnI}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (к); M_2MnCl_4 (к) – желто-зеленые. Соли Mn^{2+} – реактивы на озон:



Пропитанная раствором MnCl_2 бумага при действии озона чернеет.

Соли технеция(II) и рения(II). TcS (к) – черный, не раств. в H_2O и в разб. HCl ; $\text{ReCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (к) – синий; ReI_2 (к) – черный, ReS (к) – черный.

Сендвичи. $[\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ – коричневый, т. пл. 173°C ; $[\text{Tc}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ – желтый, т. пл. 155°C .



Оксиды и гидроксиды. Mn_2O_3 (к) – бурый; $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ – бурый; $\text{MnO}(\text{OH})$ (к) – бурый; Mn_3O_4 (к) – темно-коричневый, имеет строение $\text{Mn}_2^{+3}(\text{Mn}^{+2}\text{O}_4)$, т. пл. 1705°C ; $\text{Re}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ – черный порошок, образуется при гидролизе $(\text{Re}_2\text{Cl}_8)^{2-}$.

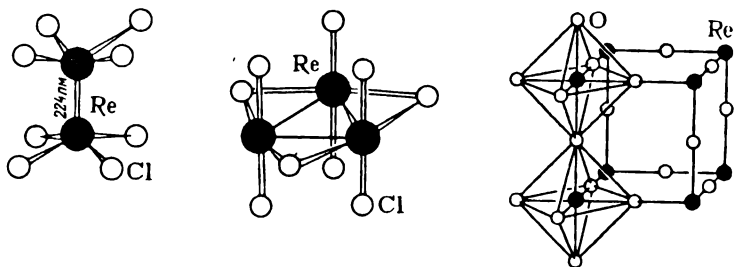


Рис. 3.95. Строение кластера Re_3Cl_9

Рис. 3.96. Строение иона $(\text{Re}_2\text{Cl}_8)^{2-}$

Рис. 3.97. Элементарная ячейка ReO_3

Соли марганца(III). $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3(\text{ам})$; $\text{MnF}_3(\text{к})$ – красный. В водном растворе Mn^{3+} малоустойчив, соли Mn^{3+} гидролизуются и диспропорционируют:



Квасцы $\text{CsMn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ – красный.

Комплексы марганца(III). $\text{M}_3[\text{Mn}(\text{CN})_6]$; $\text{M}_3[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$.

Соли рения(III). $\text{ReCl}_3(\text{к})$ – темно-фиолетовый, т. пл. 257°C , т. кип. 327°C , пар состоит из кластеров Re_3Cl_9 (рис. 3.95). Хлороренат(III) калия $\text{K}_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ (рис. 3.96) – кластер, атомы Re соединены σ -, π - (2 связи) и δ -связями. Гексацианоренат(III) калия $\text{K}_3[\text{Re}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ – 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.

$w = +4$

Оксиды и гидроксиды. $\text{MnO}_2(\text{к})$ – черный, реш. рутила (TiO_2); $\text{TcO}_2(\text{к})$ – черный, искаженная решетка рутила, возг. при 1000°C ; $\text{ReO}_2(\text{к})$ и $\text{Re}(\text{OH})_4$ – черные.

Галогениды. $\text{MnF}_4(\text{к})$ – голубой; $\text{TcCl}_4(\text{к})$ – красный; ReF_4 – желто-зеленый, т. пл. 125°C , т. кип. 735°C ; $\text{ReCl}_4(\text{к})$ – темно-коричневый; $\text{ReBr}_4(\text{к})$ – темно-красный; $\text{ReI}_4(\text{к})$ – черный. Сульфид $\text{ReS}_2(\text{к})$ – черный, возг. при 1000°C .

Ренаты(IV). M_2ReO_3 – коричневые. Галогеноренаты(IV). $\text{K}_2[\text{ReF}_6](\text{к})$ – зеленый; $\text{K}_2[\text{ReCl}_6](\text{к})$ – желто-зеленый. Гексацианотехнетат(IV) калия $\text{K}_2[\text{Tc}(\text{CN})_6](\text{к})$ – красный.

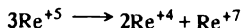
$w = +5$

Манганаты(V). $\text{M}_3\text{MnO}_4(\text{к})$ – зеленые; $\text{Na}_3\text{MnO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ – синий. Ренат(V) натрия $\text{NaReO}_3(\text{к})$ – светло-желтый.

Галогениды и оксогалогениды. TcF_5 – т. пл. 50°C ; $\text{TcOCl}_3(\text{к})$ – коричневый, возг. при 900°C ; $\text{TcOBr}_3(\text{к})$ – коричневый, возг. при 400°C ; $\text{ReF}_5(\text{к})$ – желто-зеленый, ReCl_5 – коричневый; $\text{ReBr}_5(\text{к})$ – сине-зеленый; $\text{ReOF}_3(\text{к})$ – черный.

Фтороренаты(V). $\text{M}[\text{ReF}_6](\text{к})$ – бесцветные. Октацианоренат(V) калия $\text{K}_3[\text{Re}(\text{CN})_8] \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{к})$ – коричневый.

Соединения Re^{+5} устойчивы в кислой среде, в нейтральном растворе диспропорционируют:



$w = +6$

Оксиды. TcO_3 — красный, т. пл. 160°C ; раств. в конц. растворах MOH ; ReO_3 (рис. 3.97) — красный, т. пл. 160°C .

Манганаты(VI). M_2MnO_4 — зеленые, анион тетр., $d(\text{Mn}-\text{O}) = 166$ пм. Ренаты(VI) $\text{M}_2\text{ReO}_4(\text{к})$ — зеленые.

Галогениды и оксогалогениды. TcF_6 — золотистый, т. пл. 37°C , т. кип. 55°C ; TcOF_4 — т. пл. 134°C , молекула — циклический тример; ReF_6 — т. пл. 19°C , т. кип. 48°C ; $\text{ReOF}_4(\text{к})$ — голубой, т. пл. 108°C , т. кип. 172°C ; $\text{ReOCl}_4(\text{к})$ — зеленый, т. пл. 30°C , т. кип. 228°C ; $\text{ReOBrg}(\text{к})$ — синий, разл. при 80°C .

Галогеноренаты(VI). $\text{K}[\text{ReOF}_5](\text{к})$ — голубой; $\text{Rb}_2[\text{ReOCl}_6](\text{к})$; $\text{M}_2[\text{ReF}_8](\text{к})$ — розовые; Октацианоренат(VI) калия $\text{K}_2[\text{Re}(\text{CN})_8](\text{к})$ — красный.

Соединения Re^{+6} диспропорционируют:



Этому процессу способствует нагревание и подщелачивание раствора.

$w = +7$

Оксиды. Mn_2O_7 — т. пл. $5,9^\circ\text{C}$, разл. при 55°C ; $\text{Mn}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, в отличие от Mn_2O_7 при ударе не взрывает; Tc_2O_7 — желтый, т. пл. 120°C , т. кип. 311°C , разл. при 260°C ; Re_2O_7 — желтый, т. пл. 301°C , т. кип. 362°C , разл. при 600°C , реш. состоит из слоев тетраэдров ReO_4 и октаэдров ReO_6 с общими вершинами, молекулы, существующие в газовой фазе, имеют конфигурацию двух тетраэдров с общей вершиной, $d(\text{Re}-\text{O}) = 170$ пм (концевое) и 180 пм (мостиковое), $\angle\text{ReORE} = 165^\circ$.

Галогениды и оксогалогениды. TcO_3F — желтый, т. пл. 18°C , т. кип. 100°C ; $\text{TcO}_3\text{Cl}(\text{ж})$ — бесцветный, т. кип. 25°C ; ReF_7 — желтый, т. пл. 48°C , т. кип. 72°C , молекула — пентагон. бипирамида, $d(\text{Re}-\text{F}) = 183$ пм; ReOF_5 — бесцветный, т. пл. 41°C , т. кип. 73°C ; ReO_2F_3 — желтый, т. пл. 90°C , т. кип. 185°C ; ReO_3F — желтый, т. пл. 147°C , т. кип. 164°C ; ReO_3Cl — бесцветный, т. пл. 5°C , т. кип. 132°C .

Фтороренат(VII) калия $\text{K}[\text{ReF}_8](\text{к})$ — 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 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, соль Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, пирит FeS_2 , гексацианоферрат(II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$] и +3 [соли Fe^{3+} , в частности, FeCl_3 и $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, железоаммонийные квасцы $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, гексацианоферрат(III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ оксиды Fe_2O_3 , Fe_3O_4].

Для кобальта характерны также степени окисления +2 [соли Co^{2+} , в частности, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, комплексы Co^{+2} , например $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ и +3 [комплексы Co^{+3} , например $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ — лутеосоль].

Для никеля характерна степень окисления +2, которую он проявляет в солях, в частности $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и в комплексах, например $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$. Кроме того, для никеля свойственно образование карбониллов, в которых степень окисления элемента равна 0, например $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$.

2. Природные ресурсы. Железо — четвертый (после O, Si, Al) по распространенности в земной коре элемент (4,65%). Может встречаться 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 крупных метеоритов может достигать сотни и более килограммов. Тот факт, что отдельные найденные метеориты, представляющие собой осколки небесных тел, по составу являются преимущественно железными, 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 железа используют, в основном, руды: магнитный железняк Fe_3O_4 (минерал магнетит), красный железняк Fe_2O_3 (гематит) и бурый железняк $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (лимонит), состав последнего соединения близок к $\text{FeO}(\text{OH})$.

В организме человека находится ≈ 3 г Fe, главным образом, в составе гемоглобина.

Кобальт и никель — мало распространенные элементы, их содержание в земной коре составляет соответственно $4 \cdot 10^{-3}\%$ и $8 \cdot 10^{-3}\%$. В металлическом состоянии они встречаются совместно с железом в метеоритах. Важнейшие минералы этих металлов: кобальтин CoAsS (кобальтовый блеск), железоникелевый колчедан $(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$, никелин NiAs . Эти минералы обычно встречаются вместе с соединениями железа, меди и других *d*-элементов (полиметаллические руды).

3. Получение. В технике применяется в основном железо, содержащее $\approx 1\%$ углерода, — сталь. Сталь выплавляют обычно в два этапа. Сначала восстанавливают железную руду при избытке углерода и получают сплав, содержащий 3–4% C — чугуны. Затем выплавляют сталь, удаляя из чугуна избыток углерода.

Чугуны выплавляют в доменных печах. В печь загружают руду, углерод и флюс (CaCO_3), образующий с пустой породой руды (SiO_2 и алюмосиликаты) сравнительно легкоплавкий шлак. Углерод берут в виде кокса, получаемого термоллизом каменных углей определенных сортов (марок). Кокс состоит из крупных, прочных кусков и только немногие, так называемые коксующиеся каменные угли, пригодны для получения кокса.

Большая дефицитность и дороговизна коксующихся углей заставляет искать другие способы получения железа, минуя стадию образования чугуна. В промышленности в последние десятилетия используют методы так называемого прямого восстановления железной руды смесью CO и H_2 , получаемой конверсией природного газа, или с помощью углерода. По этому методу обычно требуется довольно сложная подготовка руды, формирование ее в виде округлых частиц — «окатышей». 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 процесса прямого восстановления железной руды. Хотя значение данного метода возрастает, все же большую часть стали выплавляют из чугуна.

«Передел» чугуна в сталь осуществляется двумя способами — конвертерным и мартеновским.

В конвертерном способе расплавленный чугун наливают в специальный аппарат — конвертер и через металл продувают воздух. При этом часть углерода окисляется, образуя CO_2 ; окисляются также некоторые примеси (P, S, Si и др.) и частично железо. Образующиеся оксиды фосфора и кремния реагируют с футеровкой конвертера, в состав которой входит CaO . Получающийся шлак, содержащий фосфаты, используют как удобрение.

В мартеновском процессе чугун 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).

Конвертерный способ значительно дешевле и производительнее, однако по мартеновскому процессу получается сталь более высокого качества.

Значительно ускоряет процесс выплавки стали и улучшает качество получаемого металла подача в доменную печь воздуха, обогащенного кислородом, и пропускание через металл чистого кислорода на определенных этапах конвертерного 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.

Чистое железо получают в виде порошка восстановлением его оксидов водородом или термическим разложением карбонила $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$; различные изделия из него изготавливают 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, а также близостью свойств кобальта и никеля, затрудняющих их разделение. Для извлечения Co и Ni используют пиро- и гидрометаллургические методы.

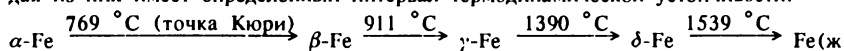
На конечном этапе получения кобальта и никеля оксиды (смесь CoO и Co_2O_3 в производстве Co и NiO в производстве Ni) восстанавливают углеродом в электропечах. Выплавленные кобальт и никель очищают электролизом (электролиты — водные растворы CoSO_4 или NiSO_4 с добавками). Никель отделяют часто от других металлов в виде карбонила $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$. Сопутствующая никелю медь карбонила не образует, а карбонилы $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ и $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ сильно отличаются по давлению пара от $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$. Для отделения никеля полученный восстановлением оксидов высокодисперсный продукт, содержащий Ni , Co , Fe , Cu и различные примеси, обрабатывают CO при давлении 7–20 МПа и температуре $\approx 200^\circ\text{C}$. Образовавшийся карбонил никеля очищают методом ректификации, затем разлагают при нагревании до 200°C 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 $400\text{--}700^\circ\text{C}$ благодаря образованию защитной оксидной пленки. Наиболее стойкий к действию окисляющих агентов никель, наименее — железо. В высокодисперсном состоянии данные металлы пиррофорны, они 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 проводит к значительному изменению механических и физико-химических свойств этих металлов. На свойства металлов и сплавов сильное влияние оказывает термическая и механическая обработка.

Кратко рассмотрим закономерности изменения свойств металла на примере наиболее важной системы железо — углерод.

Железо существует в виде четырех аллотропных форм (α , β , γ и δ), каждая из них имеет определенный интервал термодинамической устойчивости:



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.

Таблица 3.11. Некоторые свойства железа, кобальта, никеля

Металл	Т.пл., $^\circ\text{C}$	Т.кип., $^\circ\text{C}$	ρ , г/см ³	Стандартный электродный потенциал ϕ° , В
Fe	1539	3200	7,87	$-0,440 (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$
Co	1494	2960	8,90	$-0,286 (\text{Co}^{2+}/\text{Co})$
Ni	1455	2900	8,90	$-0,25 (\text{Ni}^{2+}/\text{Ni})$

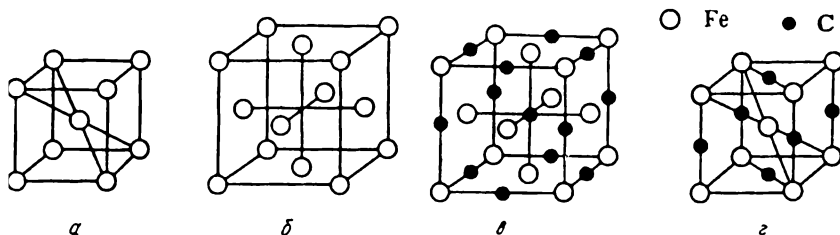


Рис. 3.98. Кристаллические структуры α -Fe (а), γ -Fe (б), аустенита (в), мартенсита (г)

Две формы — α и β имеют кубическую объемноцентрированную решетку (рис. 3.98а). Они обладают одинаковыми свойствами, кроме магнитных: α -Fe — ферромагнетик, β -Fe — парамагнетик. У γ -Fe гранецентрированная кубическая структура (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).

Углерод значительно растворим в γ -железе. Твердый раствор углерода в γ -Fe — аустенит может содержать до 1,7% (масс.) C [7,4% (ат.)]. Это фаза внедрения — атомы углерода в кристаллической решетке аустенита располагаются в центре ячейки и посередине ребер (см. рис. 3.98в). В α -Fe углерод практически нерастворим. В жидком железе растворится более 4% (масс.) углерода. На рис. 3.99 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. Поэтому получается смесь выделившихся кристаллов углерода (графита) и α -Fe — феррита. 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 при переходе γ -Fe в α -Fe углерод не успевает выделиться. Получается другая, термодинамически неравновесная фаза, а именно, пересыщенный твердый раствор углерода в α -Fe — мартенсит (рис. 3.99г). Это очень твердый, но хрупкий материал. Чтобы придать стали нужные свойства, производят операцию «отпуск» — выдерживают изделие при повышенной температуре. При этом часть мартенсита распадается на мягкий и вязкий феррит и Fe_3C (иногда и углерод). В зависимости от температуры и длительности «отпуска» достигаются различные соотношения между твердой и вязкой составляющими, т. е. между мартенситом и ферритом, и формируются кристаллы разных размеров. Таким образом, термическая обработка стали очень сильно влияет на ее свойства.

Кроме рассмотренных фаз и их смесей в системе Fe—C имеются ледебурит — эвтектика,

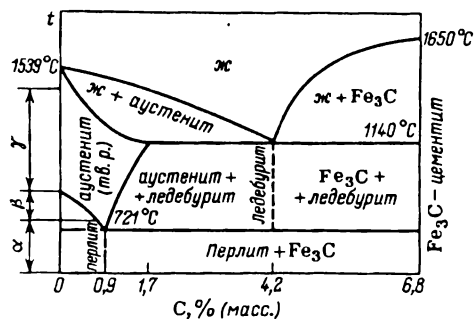


Рис. 3.99. Диаграмма состояния системы Fe—C (упрощенная)

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 сплавах железа различают мягкое железо ($<0,2\%$ C), сталь ($0,2-1,7\%$ C) и чугуны ($1,7-5\%$ C). В «сером» чугуне углерод находится частично в виде графита, в «белом» чугуне — только в виде цементита.

На свойства стали большое влияние оказывают легирующие добавки. Хром придает стали жаростойкость и устойчивость к коррозии (вследствие образования прочной защитной пленки из Cr_2O_3 и оксидов железа). Медленное охлаждение стали, в которую введены в небольших количествах Mn, Ni, Cr, W, вызывает кристаллизацию не перлита, а мартенсита, сталь становится самозакаливающейся. Значительные добавки указанных металлов (например $8-22\%$ Ni) обуславливают устойчивость аустенита при низких температурах и при охлаждении стали $\gamma\text{-Fe}$ не превращается в $\alpha\text{-Fe}$. В стали остается раствор углерода в $\gamma\text{-Fe}$ — аустенит, обладающий высокой механической прочностью, которая сохраняется и при нагревании металла до красного каления.

Внешние электронные оболочки атомов элементов семейства железа имеют строение Fe $3d^6 4s^2$, Co $3d^7 4s^2$, Ni $3d^8 4s^2$. Степени окисления +2 отвечают отделению 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. Насыщенный водородом высокодисперсный никель близок по составу к NiH_2 . Образование таких металлических фаз обуславливает высокую каталитическую активность рассматриваемых металлов (особенно никеля) в реакциях гидрирования.

Металлы семейства железа при нагревании реагируют с кислородом, галогенами, азотом, серой и другими неметаллами. Особенно легко происходит взаимодействие железа с хлором, поскольку образующийся хлорид 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 изготавливают аппаратуру, предназначенную для проведения работ в атмосфере F_2 .

При взаимодействии с азотом при невысокой температуре Fe, Co, Ni образуют нитриды Fe_2N , CoN , Ni_3N_2 и др. Эти соединения при сильном нагревании разлагаются, однако в значительных количествах азот может оставаться в металле, образуя твердый раствор. Наличие азота ухудшает свойства стали. С другой стороны, введение азота в поверхностный слой стальных изделий (азотирование — нагревание в атмосфере NH_3) упрочняет их поверхность, усиливает устойчивость 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 (ΔH_f° равно соответственно -101 , -85 и -77 кДж/моль) и начинаются при слабом нагревании. Образующиеся нестехиометрические соединения имеют состав, близкий к ЭS. Присутствие серы резко ухудшает свойства стали, поэтому при выплавке металла необходимо ее удалять.

Для Fe, Co и особенно Ni характерно образование карбониллов.

Железо, кобальт и особенно никель — металлы, стойкие к растворам и даже расплавам щелочей. Это связано с тем, что их оксиды почти не проявляют амфотерных свойств.

С кислотами Fe, Co, Ni реагируют с выделением водорода, при этом образуются соли Э^{2+} . Соли Э^{3+} не получаются, так как свободный от оксидов

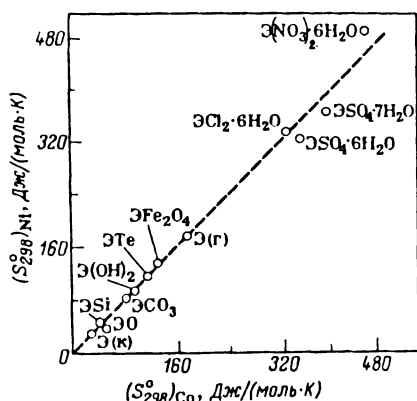


Рис. 3.100. Взаимосвязь между S_{298}° соединений Co и Ni

Пунктирная линия отвечает равенству энтропий

металл и водород в момент выделения восстановили бы их до Э^{2+} . Конц. H_2SO_4 пассивирует железо (поэтому ее перевозят в железной таре).

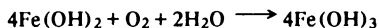
В водной среде Fe, Co, Ni мало подвержены коррозии, причем наиболее коррозионностойкий из них никель. Устойчивость железа к коррозии сильно зависит от его чистоты. Высоко-чистое железо не ржавеет.

Соединения, содержащие Fe, Co, Ni в одинаковых степенях окисления, очень похожи по структуре и термо-

динамическим свойствам. Особенно велико сходство соединений кобальта и никеля. Так, значения ΔG_{298}° образования кристаллических гидроксидов $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$ и $\text{Ni}(\text{OH})_2$ равны соответственно -480, -458 и -459 кДж/моль. Рис. 3.100 показывает взаимосвязь и близость энтропий соединений Co и Ni.

При общем сходстве свойств рассматриваемых элементов имеется определенная закономерность в их изменении при переходе от Fe к Ni. В ряду Fe, Co, Ni вследствие *d*-сжатия уменьшаются радиусы ионов: 92 пм у Fe²⁺, 89 пм у Co²⁺ и 83 пм у Ni²⁺. В связи с этим при переходе от Fe²⁺ к Ni²⁺ 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 (K₂FeO₄), которая не проявляется у Co и Ni.

Изменение восстановительных свойств U^{2+} хорошо прослеживается на примере гидроксидов. Осажденный из раствора $\text{Fe}(\text{OH})_2$ мгновенно окисляется кислородом воздуха:



Аналогичная реакция с $\text{Co}(\text{OH})_2$ идет очень медленно, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ не окисляется кислородом. Получить $\text{Ni}(\text{OH})_3$ можно только действием очень сильных окислителей, например:



Устойчивость Co^{2+} и Co^{3+} в растворах очень сильно зависит от лигандов, окружающих ионы. Эту зависимость объясняет теория кристаллического поля.

В водном растворе Co^{2+} образует высокоспиновый комплекс $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (поскольку H_2O – лиганд, обладающий сравнительно слабым полем). Соли Co^{2+} в водном растворе 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 комплексных солей Co^{2+} ,

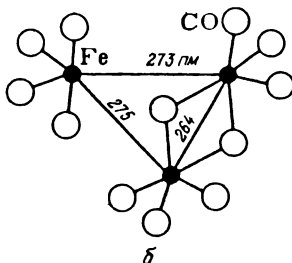
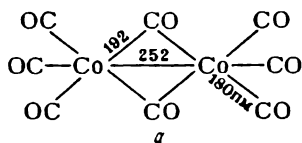
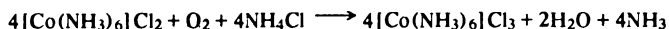


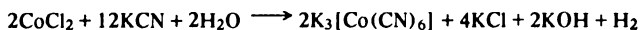
Рис. 3.101. Строение молекулы карбонилы $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (а) и $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ (б)

содержащие в качестве лиганда аммиак, легко окисляются кислородом воздуха, например:



С помощью подобных реакций обычно получают комплексы Co^{3+} . Они очень прочны. Например, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ устойчив в конц. HCl , которая обычно разрушает аммиакаты. Комплексы Co^{3+} с азотсодержащими 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).

Введение в раствор соли Co^{2+} лиганда с наиболее сильным полем-ионов CN^- , настолько усиливает способность Co^{2+} к отдаче электрона и переходу в Co^{3+} , что происходит восстановление H_2O до свободного водорода:



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 $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ и $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ получают, действуя CO на порошкообразные металлы при повышенном давлении и температуре до 100–200 °C. Никель образует карбонил $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ и при атмосферном давлении (при 50 °C), но при повышенном давлении реакция идет быстрее.

Жидкий $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ – желтый, т. пл. –20 °C, т. кип. 103 °C, молекула – тригональная бипирамида, $d(\text{Fe}-\text{C}) = 180$ пм (аксиальное) и 184 пм (экваториальное); $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (рис. 3.101) – оранжевые кристаллы, т. пл. 51 °C; $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ – бесцветная жидкость, т. пл. –19 °C, т. кип. 43 °C; молекула – тетраэдрическая, $d(\text{Ni}-\text{C}) = 184$ пм. Как и другие вещества с молекулярной кристаллической решеткой, карбонилы практически нерастворимы в воде и хорошо растворяются в органических растворителях. Все карбонилы диамагнитны. Связь CO с металлом в карбонилах (см. разд. 2.7 и 7.4) прочная, так как она образуется по донорно-акцепторному и дативному механизмам взаимодействия. Вместе с тем карбонилы легко разлагаются на металл и

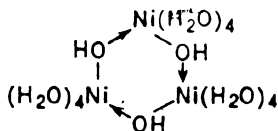
СО (карбонил никеля — со взрывом). При этом связь металл—СО разрывается, но образуется очень прочная кристаллическая решетка металла.

Известен тетранитрозил железа $[\text{Fe}(\text{NO})_4]$ — черные игольчатые кристаллы. Он образуется при действии NO на железо при повышенном давлении. Очень реакционноспособное вещество.

Состояние окисления +2 для Fe, Co, Ni представлено большим числом соединений, стойких в водных растворах.

Соли Fe^{2+} во многом похожи на соли Mg^{2+} , что обусловлено близостью радиусов ионов (86 пм у Mg^{2+} , 92 пм у Fe^{2+}). Это сходство проявляется в свойствах, определяемых в основном межionными 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. 3.102 сопоставлены энтропия кристаллических соединений Fe^{2+} и Mg^{2+} . При сравнении зависимостей, представленных на рис. 3.102 и 3.100, прослеживается степень схождения и различия двухвалентных состояний элементов семейства железа в пределах группы и между Fe и Mg, принадлежащим к разным группам периодической системы элементов.

Соли Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} гидролизуются, при этом получают различные продукты, в том числе полиядерные комплексы, состав которых зависит от условий гидролиза. Например, для Ni^{2+} установлено образование ионов $[\text{NiOH}]^+$, $[\text{Ni}_2\text{OH}]^{3+}$, $[\text{Ni}_3(\text{OH})]^{3+}$, $[\text{Ni}_4(\text{OH})]^{4+}$. Кроме OH^- , эти ионы содержат гидратирующие молекулы воды (в формулах не указаны). Предполагают, что тример $[\text{Ni}_3(\text{OH})_3]^{3+}$ имеет циклическое строение:



В водных растворах ионы Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} образуют октаэдрические гидратные комплексы $[\text{Э}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Эта группа часто сохраняется и в высших кристаллогидратах солей. Широко применяются хорошо растворимые в воде соли $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (светло-зеленый), $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (светло-зеленый), $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (розовый), $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (красно-фиолетовый), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (красный), $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (ярко-зеленый). Ту же окраску имеют растворы указанных соединений. Зеленоватая окраска $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ очень слабая, поэтому растворы солей Fe^{2+} практически бесцветны.

Для Co^{2+} наряду с координационным числом 6 характерно координационное число 4 и тетраэдрическое окружение кобальта лигандами; при к.ч. = 4 комплексные соединения Co^{2+} имеют ярко-синюю окраску. В тетраэдрическом поле лигандов энергия расщепления d-орбиталей значительно

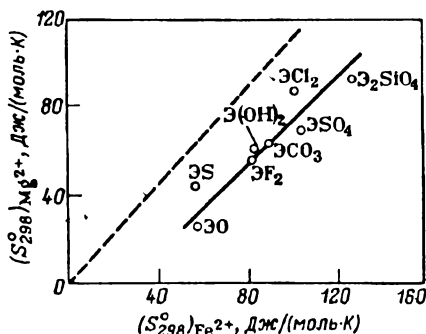


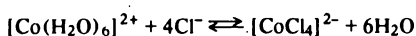
Рис. 3.102. Взаимосвязь между S_{298}^0 соединений Fe^{2+} и Mg^{2+}

Пунктирная линия отвечает равенству энтропий

меньше, чем в октаэдрическом, полоса поглощения иона Co^{2+} сдвигается в область 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 очень красивый синий цвет.

При удалении воды из красного кристаллогидрата $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ образуется голубой CoCl_2 . Процесс обезвоживания протекает через стадии образования кристаллогидратов с $4\text{H}_2\text{O}$ (красный) и $2\text{H}_2\text{O}$ (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



удобно наблюдать, добавляя к раствору CoCl_2 насыщенный раствор MgCl_2 , при этом окраска переходит из ярко-розовой в ярко-синюю.

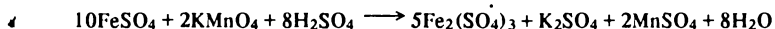
Растворы солей Co^{2+} в органических растворителях имеют синий цвет (из-за пространственных затруднений шесть больших молекул растворителя не могут расположиться около иона Co^{2+}). При растирании твердых солей $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и NH_4SCN образуется ярко-синий тетратиоцианатокобальтат(II) аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$. В разбавленном водном растворе этот комплекс малостойчив, однако его можно экстрагировать органическими растворителями (аналитическая реакция).

Известно также много комплексов Ni^{2+} с координационным числом 4, причем такие комплексы со слабо взаимодействующими лигандами имеют тетраэдрическое строение, а с сильными лигандами — плоское квадратное. Это обусловлено электронной конфигурацией d^8 данного иона, 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 к. ч. = 4 являются $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ (тетраэдрический) и $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ (квадратный).

Безводные галогениды FeF_2 , CoF_2 и NiF_2 получают нагреванием их кристаллогидратов в токе галогеноводорода. При обезвоживании кристаллогидратов на воздухе образуются препараты, загрязненные оксидами и гидроксидами вследствие гидролиза. В кристаллогидратах $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ионы металла окружены как молекулами H_2O , так и галогенид-ионами: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$.

Безводные нитраты Ni^{2+} и Co^{2+} получают с помощью реакций в среде безводного оксида азота N_2O_4 (см. разд. 6.6). Высшие кристаллогидраты нитратов Fe^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} имеют состав $\text{Э}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, в них ион металла окружен шестью молекулами H_2O .

Соединения Fe^{2+} удобны для использования в качестве восстановителей в водном растворе, например, в химическом анализе широко используют сульфат железа (II):



Вместо $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ часто применяют соль Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. В структуре данного соединения шесть молекул H_2O группируются около иона Fe^{2+} . Соль Мора хорошо кристаллизуется, негигроскопична, более устойчива к окислению кислородом воздуха, чем $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

При добавлении щелочей к растворам, содержащим Fe^{2+} , выпадают в осадок гидроксиды $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (бесцветный), $\text{Co}(\text{OH})_2$ (розовый), $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (зеленый). Из растворов солей кобальта сначала выпадает синяя форма $\text{Co}(\text{OH})_2$, которая с течением времени принимает розовую окраску. Чистый гидроксид железа (II) можно получить только при полном отсутствии в растворе кислорода, иначе происходит окисление $\text{Fe}(\text{OH})_2$ до $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Амфотерность $\text{Э}(\text{OH})_2$ выражена очень слабо. Действием сильно концентрированных растворов щелочей могут быть получены гидроксокомплексы $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (серо-зеленый),

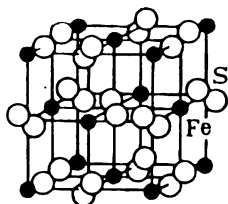


Рис. 3.103. Элементарная ячейка FeS_2

$\text{Na}_2[\text{Co}(\text{OH})_4]$ (красно-фиолетовый). Сплавлением NiO с Na_2O получают никелат натрия Na_2NiO_2 (желто-зеленый).

В отличие от большинства гидроксидов d -элементов $\text{Fe}(\text{OH})_2$ не реагирует с водным аммиаком. Аммиакаты, содержащие $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, получают действием аммиака на безводные соли, например FeCl_2 дает $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$. Аминок комплексы Fe^{2+} разрушаются водой с образованием $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Гидроксиды $\text{Co}(\text{OH})_2$ и $\text{Ni}(\text{OH})_2$ растворяются в растворе NH_3 с образованием гидроксида гексаамминкобальта (никеля) II $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$. Действием аммиака на растворы солей Co^{2+} и Ni^{2+} легко получить аммиакаты, содержащие $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. Они обычно осаждаются из раствора при добавлении этилового спирта, в котором растворимы меньше, чем в воде.

При нагревании $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$ и $\text{Ni}(\text{OH})_2$ без доступа кислорода получают оксиды: FeO — черный, т. пл. 1565°C , CoO — темно-зеленый, т. пл. 1810°C , NiO — темно-зеленый, т. пл. 1955°C . 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 Fe^{2+} выпадают черные осадки сульфидов FeS , CoS , NiS . Эти сульфиды растворяются в разбавленных кислотах. В природе часто встречаются 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 (рис. 3.103).

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 кислую соль $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$. Из растворов солей Co^{2+} и Ni^{2+} при действии Na_2CO_3 выпадают осадки основных карбонатов $\text{CoCO}_3 \cdot x\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ и $3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NiCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Основной карбонат кобальта имеет синюю окраску, никеля — зеленую. Средние карбонаты Co^{2+} и Ni^{2+} могут быть получены из растворов солей Co^{2+} и Ni^{2+} осаждением карбонатом щелочного металла 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 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, называемый желтой кровяной солью. Кислота $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ известна в свободном состоянии. Это бесцветное кристаллическое вещество, сильная кислота. Ион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ имеет правильное октаэдрическое строение, $d(\text{Fe}-\text{C}) = 189$ пм, $d(\text{C}-\text{N}) = 115$ пм. В кристаллическом состоянии выделены также цианидкомплексы никеля(II): желтый $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ и оранжевый $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$. Ион $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ имеет плоскую квадратную структуру, $d(\text{Ni}-\text{C}) = 186$ пм, $d(\text{C}-\text{N}) = 113$ пм.

Для аналитического определения ионов никеля(II) используют реакцию образования ярко-розового хелатного комплекса при действии диметилглиоксима $\text{HON}=\text{C}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_3)\text{C}=\text{N}-\text{OH}$ на соли никеля(II) в присутствии водного аммиака (реакция Чугаева). Комплекс имеет строение

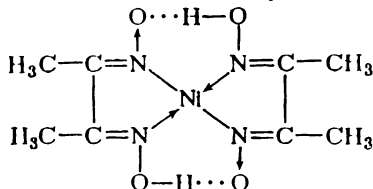
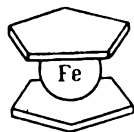
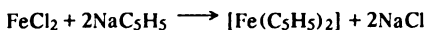


Рис. 3.104. Структура ферроцена (схема)



Кристаллическая решетка данного комплекса состоит из столбиков плоских молекул. Четыре атома азота прочно удерживают Ni^{+2} . Аналогично окружен Fe^{+2} атомами азота в гемоглобине.

Широко используемым комплексом Fe^{+2} является ферроцен $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ — бис(циклопентадиенил)железо. Его получают по реакции, проводимой в среде диэтилового эфира:



Это оранжевые чешуйчатые кристаллы. Структура молекулы показана на рис. 3.104, в этом соединении ион Fe^{2+} как бы зажат между двумя пятичленными циклическими анионами C_5H_5 . Полученный в 1951 г. ферроцен был первым из соединений данного типа. Подобные соединения, в которых ион d -элемента расположен между двумя углеводородными циклами, имеют название «сэндвич-соединения».

Соединения Fe^{+3} получают действием окислителей на металлическое железо или соединения 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: 79 пм у Fe^{+3} , 67 пм у Al^{+3} .

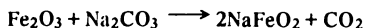
Степень окисления +3, в равной мере как и +2, характерна для железа и кобальта; соединений Ni^{+3} сравнительно немного.

Соли железа(III) гидролизуются сильнее, чем соли Fe^{2+} , при этом образуются различные полиядерные комплексы, не осаждающиеся при комнатной температуре из раствора. При кипячении разбавленных растворов, содержащих Fe^{3+} , выпадает в осадок гидроксида $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

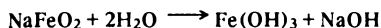
Безводный хлорид железа(III) FeCl_3 синтезируют из железа и хлора при слабом нагревании. Реакция сильно экзотермична, слегка нагретая в атмосфере хлора железная проволока раскаливается докрасна и остается в таком состоянии, пока не прореагирует все железо. Хлорид FeCl_3 — темно-коричневые кристаллы, т. пл. 308°C , т. кип. 317°C . Пар FeCl_3 состоит из молекул Fe_2Cl_6 , строение которых аналогично Al_2Cl_6 . Из водных растворов FeCl_3 выделяется кристаллогидрат $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. При его нагревании FeCl_3 не образуется, а происходит гидролиз с образованием $\text{Fe}(\text{OH})_3$ или Fe_2O_3 . В кристаллической решетке $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ содержатся группы $[\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ и ионы Cl^- , $d(\text{Fe}-\text{Cl}) = 230$ пм, $d(\text{Fe}-\text{H}_2\text{O}) = 207$ пм.

Широко используются на практике также соли железа(III) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и железоаммонийные квасцы $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. В этих соединениях ион Fe^{3+} окружен шестью молекулами H_2O . Гидратированный ион Fe^{3+} почти бесцветен, но растворы солей железа(III) обычно имеют бурую окраску из-за наличия гидроксосоединений, образующихся при гидролизе.

Гидроксид $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (точнее $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) выпадает в осадок при действии щелочей и водного аммиака на растворы, содержащие Fe^{3+} . Это очень слабое основание. Амфотерные свойства $\text{Fe}(\text{OH})_3$ проявляются только при сплавлении со щелочами и основными оксидами, при этом образуются ферриты M^+FeO_2 и $\text{M}^{2+}(\text{FeO}_2)_2$; это двойные оксиды; соединения, содержащие M^{2+} , являются полупроводниками. Ферриты щелочных металлов можно получить также сплавлением Fe_2O_3 с карбонатами:

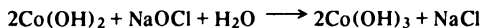
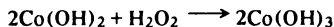


При действии воды $MFeO_2$ полностью гидролизуются:



Приведенные реакции лежат в основе используемого в промышленности ферритного способа получения едкого натра.

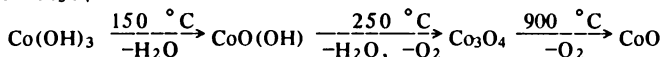
Бурый гидроксид кобальта(III) $Co(OH)_3$ получают окислением $Co(OH)_2$:



При окислении $Ni(OH)_2$ гипохлоритом образуется черный $Ni(OH)_3$. Формулы $\Sigma(OH)_3$ условны, правильнее писать $\Sigma_2O_3 \cdot xH_2O$. При слабом нагревании этих соединений получают продукты, близкие по составу к $\Sigma O(OH)$. Амфотерные свойства $Co(OH)_3$ и $Ni(OH)_3$ выражены еще слабее, чем у $Fe(OH)_3$. Известны соединения $M^+Co^{+3}O_2$ 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 $t > 1400^\circ C$ (плавится с разл. при $1562^\circ C$), образуя Fe_3O_4 . Оксид Fe_3O_4 образуется также в виде «железной окарины» при нагревании на воздухе железных и стальных изделий.

При обезвоживании $Co(OH)_3$ нагреванием оксид Co_2O_3 не получается, а образуется Co_3O_4 :



Метагидроксид $NiO(OH)$ разлагается при $140^\circ C$, давая NiO . 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 $Co_2^{+2}(Co^{+4}O_4)$.

Сульфиды Σ_2S_3 при осаждении из водного раствора не образуются, поскольку Fe^{+3} , Co^{+2} , Ni^{+3} — окислители. При действии H_2S на растворы солей Fe^{+3} , Co^{+3} , Ni^{+3} получается смесь сульфидов ΣS и серы.

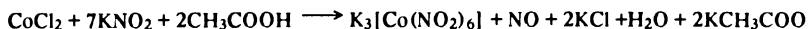
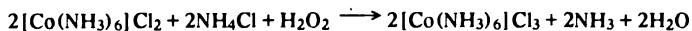
Одной из качественных реакций на ион Fe^{3+} служит образование кроваво-красного раствора $Fe(SCN)_3$ при действии раствора тиоцианата. Окраска появляется при очень малой концентрации Fe^{3+} . Можно выделить $Fe(SCN)_3 \cdot 3H_2O$. При добавлении желтой кровяной соли $K_4[Fe(CN)_6]$ к раствору, содержащим Fe^{3+} , выпадает ярко-синий осадок (или образуется коллоидный раствор) берлинской лазури. Ее состав приблизительно выражает формула $KFe^{+3}[Fe^{+2}(CN)_6]$ (соотношение содержаний K^+ и Fe^{+3} может быть различным в зависимости от условий осаждения).

При действии красной кровяной соли $K_3[Fe^{+3}(CN)_6]$ 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} (или обмен электронами) между внутренней и внешней сферой комплекса.

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 не 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. Сильная кислота $H_3[Fe(CN)_6]$, а также $H_3[Co(CN)_6]$, 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.

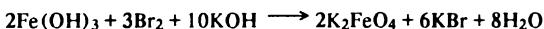
Комплексы Co^{+3} обычно получают окислением соединений Co^{+2} , например:



В результате обеих реакций выпадают желтые осадки; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ называют лутеосолью (luteus – по латыни желтый). При окислении в водном растворе $[\text{Co}^{+2}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ кроме лутеосоли образуется розовый комплекс $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$ (розеосоль) и темно-красный комплекс $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ (пурпуреосоль). Для разделения этих веществ можно использовать их различную растворимость в воде; наименее растворима пурпуреосоль.

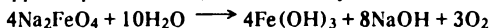
Трехвалентный кобальт проявляет координационное число 6, ему соответствует октаэдрическое расположение лигандов. В качестве лигандов в комплексах Co^{+3} могут быть NH_3 , H_2O , NO , Cl^- , NO_2^- , SO_4^{2-} и др. Лигандами могут быть также почти все соединения, содержащие атом азота с неподеленной электронной 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 $[\text{Co}((\text{OH})_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4)_3]^{6+}$.

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 и $\text{M}^{2+}\text{FeO}_4$. Они образуются при окислении $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в щелочной среде сильными окислителями, например:



Данная реакция протекает при очень высокой концентрации щелочи. Ферраты – это красно-фиолетовые кристаллические вещества. При нагревании разлагаются (K_2FeO_4 при 200°C , BaFeO_4 при 120°C). Ион $(\text{FeO}_4)^{2-}$ тетраэдрический, $d(\text{Fe}-\text{O}) = 165$ пм. Феррат бария BaFeO_4 , подобно BaSO_4 , практически нерастворим в воде. 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) в кислой и нейтральной среде ферраты разлагаются, окисляя воду:



Соединения никеля и особенно кобальта ядовиты.

6. Применение. Железо и его сплавы составляют основу современной техники. Никель и кобальт – важные легирующие добавки в сталях. Широко применяются жаростойкие сплавы на основе никеля (нихром, содержащий Ni и Cr , и другие). Из медно-никелевых сплавов (мельхиор и др.) изготавливают 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.

Металлы семейства железа 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. Кобальт и марганец входят в состав катализатора, добавляемого к масляным краскам для ускорения их «высыхания».

Оксид 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 и α -Ni — уст. при стандартных условиях, реш. Mg, $d(\text{Co-Co}) = 250$ пм; $d(\text{Ni-Ni}) = 248$ пм.

Карбонилы и нитрозилы. $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ (к) — темно-зеленый, разл. при 140°C (см. рис. 3.101б); $[\text{Fe}_5(\text{CO})_{15}\text{Cl}]$ (к) — черный, разл. при 110°C ; (см. рис. 3.101а); $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8\text{I}_2]$ (ж) — бесцветный, т. пл. -5°C ; $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2]$ — красный, т. пл. 19°C ; $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ (к) — черный, кластер; $[\text{Co}_6(\text{CO})_{16}]$ (к) — черный, кластер; $\text{H}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ — бесцветный, т. пл. -26°C , т. кип. 10°C , водный раствор — сильная кислота (известны соли), молекула — тригон. бипирамида, $d(\text{Co-H}) = 120$ пм, $d(\text{Co-C}) = 181$ пм; $\text{M}^+[\text{Co}_3(\text{CO})_{10}]$ (к) — красные.

$[\text{Co}(\text{NO})_3]$ (к) — черный, разл. при 100°C , $[\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_3]$ — темно-красный, т. пл. -1°C ; т. кип. 50°C , молекула тетр., $d(\text{Co-C}) = 183$ пм, $d(\text{Co-N}) = 176$ пм, $d(\text{N-O}) = 110$ пм; $[\text{Co}(\text{NO})_2]\text{I}$ — черные, т. пл. 101°C (Cl), 116°C (Br), 131°C (I), в газовой фазе существуют в виде димеров, аналогичных Fe_2Cl_6 по структуре; $[\text{Ni}(\text{NO})(\text{NO}_2)]$ (к) — голубой, разл. при 90°C ; $[\text{Ni}(\text{NO})\text{I}]_4$ (к) (I — Cl, Br, I) — темно-зеленые.

Фторофосфинаты. $[\text{Fe}(\text{PF}_3)_5]$ — светло-желтый, т. пл. 45°C ; $[\text{Co}(\text{PF}_3)_4]\text{I}$ (к) — фиолетовый; $\text{H}[\text{Co}(\text{PF}_3)_4]$ — зеленый, т. пл. -51°C , т. кип. 80°C , разл. при 250°C , в водном растворе — сильная кислота; $[\text{Co}(\text{PF}_3)_4]\text{I}$ (к) — коричневый; $[\text{Ni}(\text{PF}_3)_4]$ — бесцветный, молекула тетр., т. пл. -55°C , т. кип. 71°C . Известны соединения, содержащие вместо F атомы и группы H, Cl, OCN и др.

Тетрацианоникелат (0) калия $\text{K}_4[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ (к) — желтый, анион тетр.

Арсенид никеля NiAs — минерал никелевый колчедан, или никелин, т. пл. 968°C . Реш. гексагональная (рис. 3.105) 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. $\text{M}_2[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{S}]_2$ (к) — красные (соли Руссена); $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_4]$ (к) — красно-коричневый, анион плоский квадратный; $\text{K}_3[\text{Ni}(\text{NO})_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ (к) — синий, раств. в H_2O ; $\text{K}_3[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ (к) — красный, $\text{M}_4[\text{Ni}_2(\text{CN})_6]$ (к) — красные, кластеры, $d(\text{Ni-Ni}) = 230$ пм; $\text{K}_4[\text{Ni}_2(\text{CN})_6(\text{NO})_2]$ (к) — оранжевый.

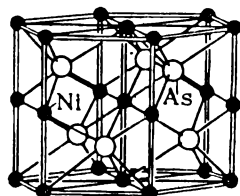
$w = +2$

Гидроксиды.
 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ — ПР 10^{-17} .

$\text{Fe}(\text{OH})_2$ — ПР 10^{-16} ;

$\text{Co}(\text{OH})_2$ — ПР 10^{-16} ;

Соли железа(II).



FeF_2 — бесцветный, реш. TiO_2 (рутил), т. пл. 1100°C ; $\text{FeF}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (к) — сине-зеленый; FeCl_2 — бесцветный, реш. CdCl_2 , т. пл. 674°C , т. кип. 1012°C ; $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (к); FeBr_2 — светло-зеленый, реш. CdI_2 , т. пл. 684°C ; $\text{FeBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; FeI_2 — коричневый, реш. CdI_2 , т. пл. 592°C ; $\text{FeI}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (к); $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (к) — бесцветный; $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (к) — жел-

Рис. 3.105. Элементарная ячейка NiAs

тый; $\text{FeCO}_3(\text{к})$ – при 400°С разл. на Fe_3O_4 , CO и CO_2 ; $\text{Fe}_2\text{SiO}_4(\text{к})$ – минерал фаялит; $\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3(\text{к})$ – минерал гранат.

Комплексы железа(II). $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ – желтый, раств. в H_2O ; $\text{K}_2[\text{FeCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ – анион тетр., $d(\text{Fe}-\text{Cl}) = 230$ пм; нитропруссид натрия $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})^+](\text{к})$ – красный, анион – искаженный октаэдр, $d(\text{Fe}-\text{C}) = 190$; $d(\text{Fe}-\text{N}) = 163$; $d(\text{N}-\text{O}) = 113$, $d(\text{C}-\text{N}) = 114$ 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 ; $\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ – красный; CoI_2 – черный, реш. CdI_2 , т. пл. 520°С ; $\text{CoI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ – красный; $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ – красный; $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ – красный; $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ – красный.

Комплексы кобальта(II). $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{CO}_3)_2](\text{к})$ – красный, мало раств. в H_2O ; $\text{K}_2[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – красно-коричневый.

Соли никеля(II). NiF_2 – желтый, т. пл. 1160°С , реш. TiO_2 (рутил); $\text{NiF}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ – зеленый; NiCl_2 – желтый, реш. CdCl_2 , т. пл. 1001°С ; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ – зеленый; NiBr_2 – коричневый, реш. CdCl_2 , т. пл. 963°С ; $\text{NiBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ – зеленый; NiI_2 – темно-зеленый, т. пл. 797°С ; $\text{NiI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ – зеленый; $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ – сине-зеленый; $\text{NiSO}_4(\text{к})$ – желтый; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(\text{к})$ – светло-зеленый; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ – зеленый; $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ – зеленый, при 200°С обезвоживается; $\text{Ni}(\text{CN})_2(\text{к})$ – желтый, состоит из плоских слоев (рис. 3.106), при 420°С со взрывом разл. на Ni , N_2 и C . При действии NH_3 и C_6H_6 на $\text{Ni}(\text{CN})_2$ образуется клатрат $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ (рис. 3.107).

Комплексы никеля(II). $\text{M}_2^{1/2}[\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)_2](\text{к})$, $\text{M}_2^{1/2}[\text{NiCl}_4](\text{к})$ – зеленые, анион тетр., $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4](\text{к})$ – желтый, в реш. имеются столбики из плоских квадратных анионов, $d(\text{Ni}-\text{C}) = 186$ пм, $d(\text{C}-\text{N}) = 113$ пм.

Эндричи. $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2](\text{к})$ – фиолетовый; $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2](\text{к})$ – ярко-зеленый.

$$w = +3$$

Гидроксиды. $\text{Fe}(\text{OH})_3 - \text{ПР} = 10^{-38}$; $\text{Co}(\text{OH})_3 - \text{ПР} = 10^{-45}$.

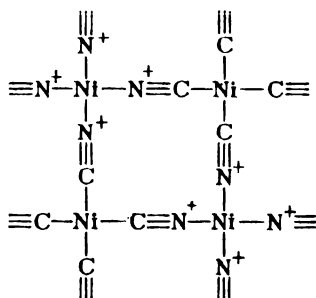
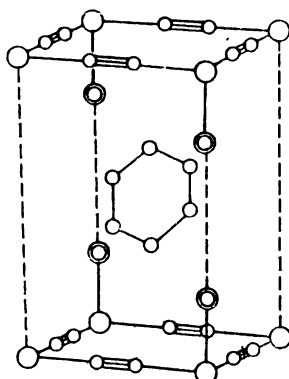


Рис. 3.106. Слой атомов в кристаллической решетке $\text{Ni}(\text{CN})_2$

Рис. 3.107. Элементарная ячейка $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$



Соли железа(III). $\text{FeF}_3(\text{к})$ – светло-зеленый, возг. при $t > 1000^\circ\text{C}$; $\text{FeF}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ – бесцветный; $\text{FeBr}_3(\text{к})$ – коричневый, разл. при 100°C на FeBr_2 и Br_2 ; $\text{FeBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ – красный; $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3(\text{к})$ – бесцветный; $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ – розовый; $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{к})$ – бесцветный, образует кристаллогидраты с 6, 7 и 9 H_2O .

Комплексы железа(III). $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{к})$;
 $\text{M}_3[\text{FeF}_6](\text{к})$; $\text{H}_3[\text{FeF}_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{к})$; $\text{M}[\text{FeCl}_4](\text{к})$.

Комплексы кобальта(III). $[\text{Co}(\text{NH}_2\text{OH})_6]\text{Г}_3$ – желтые;
 $[\text{CoEn}_3]\text{Г}_3$ – желтые; $\text{K}_3[\text{Co}(\text{OH})_4]$ – зеленый; $\text{H}_3[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ – бесцветный, сильная кислота; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{SCN})]\text{Cl}_2$ – оранжевый; $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_5(\text{NO})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – желтый; *транс*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ – зеленый; *цис*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ – фиолетовый; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{Cl}$ – красный; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$ – желто-коричневый; $[\text{CoEn}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ – зеленый; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]\text{Cl}_2$ – розовый. Все эти соединения кристаллические.

Фтороникелаты(III). $\text{M}_3[\text{NiF}_6](\text{к})$ – фиолетовые, анион окт.; $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{Г}(\text{к})$ – желтые (соли кобальтиция), $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{ОН}$ – сильное основание.

$w = +4$

Гидроксиды. $\text{CoO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ – черные.

Ферраты(IV). $\text{M}^{2+}\text{FeO}_4(\text{к})$; $\text{M}_2^{2+}\text{FeO}_4(\text{к})$; $\text{Ba}_3\text{FeO}_5(\text{к})$ – черный.

Кобальтаты(IV). $\text{M}_4^{2+}\text{CoO}_4$; $\text{Ba}_2\text{CoO}_4(\text{к})$ – красно-коричневый, анион тетр., $d(\text{Co}-\text{O}) = 180$ пм.

Никелаты(IV). $\text{M}_2\text{NiO}_3(\text{к})$ – черные; $\text{M}_2\text{NiF}_6(\text{к})$ – красные, реш. $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$, $d(\text{Ni}-\text{F}) = 178$ пм.

$w = +5$

Феррат(V) калия $\text{K}_3\text{FeO}_4(\text{к})$ – черный; кобальтат(V) калия $\text{K}_3\text{CoO}_4(\text{к})$ – темно-синий.

8.7. ПОДГРУППА VIIIБ; СЕМЕЙСТВО ПЛАТИНЫ (РУТЕНИЙ, РОДИЙ, ПАЛЛАДИЙ, ОСМИЙ, ИРИДИЙ, ПЛАТИНА)

1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения. Из платиновых металлов наибольшее практическое значение имеют палладий и платина, в меньшей степени используется осмий. В наиболее распространенных соединениях платиновые металлы проявляют следующие степени окисления: рутений и осмий +4 и +8 (RuO_2 , RuO_4 , OsO_2 , OsO_4), родий и иридий +3 и +4 (Rh_2O_3 , RhO_2 , Ir_2O_3 , IrO_2), палладий +2 (PdCl_2 , комплексы Pd^{+2}), платина +2 (комплексы Pt^{+2}) и +4 (PtCl_4 , $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$, $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$).

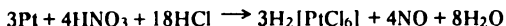
2. Природные ресурсы. Платиновые металлы всегда встречаются вместе. Это очень редкие элементы, их общее содержание в земной коре составляет $\approx 10^{-6}\%$. Платиновые металлы встречаются в природе в свободном состоянии. Так называемая самородная платина содержит $\approx 80\%$ Pt, $\approx 10\%$ других платиновых металлов, $\approx 10\%$ Fe, Au, Cu и других примесей. В небольших количествах платина и ее аналоги сопутствуют меди и никелю. При электролитической очистке этих металлов образуется шлам, содержащий платиновые металлы (и золото).

Наиболее редкий среди платиновых металлов рутений. Он открыт в 1844 г. К. К. Клаусом (Казань). Это был первый элемент, названный в честь родной ученому страны (Ruthenia – средневековое латинское название России).

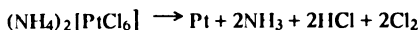
3. Получение. Основным источником извлечения платиновых металлов – это самородная платина, а также шлам электролитического производства меди и никеля. Переработка самородной платины и содержащих платиновые металлы шламов состоит из многих химических операций. Это обусловлено близостью свойств платиновых металлов и поэтому трудностью их разделения. Кроме того, поскольку каждый из платиновых металлов имеет свои области приме-

ния, необходимо выделение элементов в возможно более чистом виде; использование сплава, содержащего все платиновые металлы, нецелесообразно.

Применяются 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 $\text{H}_2[\text{O}^{+4}\text{Cl}_6]$. В частности, реакция с участием платины протекает следующим образом:



Затем обработкой слабыми восстановителями элементы (кроме платины) переводят в более низкие степени окисления, а платину осаждают в виде малорастворимого комплекса — хлороплатината(IV) аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ (другие металлы остаются в растворе). При нагревании этот комплекс разлагается с выделением порошкообразного металла:



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 осаждают $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$. Так получают металл, содержащий 99,94% Pt. Особо чистую платину готовят методом зонной плавки пересажженного металла. Из «осмиридия» и раствора, оставшегося после выделения $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$, получают другие платиновые металлы.

4. Свойства. Элементные вещества подгруппы платины — белые блестящие металлы. По механическим свойствам платиновые металлы заметно различаются. Платина очень мягкая, легко вытягивается в тончайшую проволоку и прокатывается в фольгу. Почти такой же мягкой палладий. Иридий — твердый и прочный. Осмий и рутений — хрупкие. Осмий можно раздробить в ступке в порошок.

Платиновые металлы относят к благородным металлам. При комнатной температуре они не подвергаются коррозии, в компактном состоянии не реагируют с большинством кислот (или реагируют очень медленно) и растворяются только в царской водке (за исключением Ir), что обусловлено образованием прочных комплексов $\text{H}_2[\text{ЭCl}_6]$. Наибольшей химической стойкостью обладает платина. Как в компактном состоянии, так и в виде порошка, она не реагирует с кислородом даже при очень сильном нагревании.

Все платиновые металлы поглощают в больших количествах водород, который образует с ними металлические твердые растворы. Исключителен в этом отношении палладий. При слабом нагревании он интенсивно поглощает водород с образованием металлической фазы, 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°C палладиевая мембрана легко пропускает водород, другие газы через нее не проходят.

Платиновые металлы обладают исключительно высокой каталитической активностью. Обычно их используют в высокодисперсном состоянии, а 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.

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 высшая 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 связь электронов с ядром упрочняется, и поэтому для этих элементов более устойчивы низкие степени окисления.

Таблица 3.12. Некоторые свойства платиновых металлов

Металл	Т.пл., °С	Т.кип., °С	ρ , г/см ³	Стандартный электродный потенциал φ° , В
Ru	2250	≈4200	12,4	+0,45 (Ru ²⁺ /Ru)
Rh	1963	≈3700	12,4	+0,6 (Rh ²⁺ /Rh)
Pd	1554	≈2940	12,0	+0,987 (Pd ²⁺ /Pd)
Os	3030	≈5000	22,6	
Ir	2447	≈4380	22,7	+1,0 (Ir ³⁺ /Ir)
Pt	1772	≈3900	21,5	+1,188 (Pt ²⁺ /Pt)

При нагревании рутений и осмий в порошкообразном состоянии взаимодействуют с кислородом, образуя оксиды RuO₂ и OsO₄, с компактными металлами реакция идет медленно. Своеобразно ведут себя по отношению к кислороду Rh, Ir и Pd; при температуре красного каления они окисляются (быстрее в порошкообразном состоянии) до оксидов Rh₂O₃, IrO₂, PdO, однако выше температуры красного каления 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 HNO₃ и конц. H₂SO₄, остальные платиновые металлы медленно реагируют с этими кислотами (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 простыми веществами.

Для платиновых металлов характерны различные степени окисления, особенно много их известно для рутения. Он проявляет все степени окисления от 0 до 8, причем окислительно-восстановительные реакции с участием Ru⁺⁺ 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 большим 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. Большой вклад в химию комплексных соединений платиновых металлов внесли работы отечественных ученых К. К. Клауса, Л. А. Чугаева, И. И. Черняева, А. А. Гринберга и др.

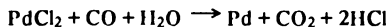
5. Соединения. Из огромного числа известных соединений платиновых металлов ниже рассмотрены лишь немногие, которые широко используют в химической практике.

Исходным веществом для получения соединений палладия обычно служит хлорид PdCl₂ — гигроскопичные кристаллы, т. пл. 680 °С (часто используют кристаллогидрат PdCl₂ · 2H₂O). Кристаллическая решетка PdCl₂ состоит из лент, образованных соединенными друг с другом квадратами PdCl₄, *d*(Pd—Cl) = 231 пм. Получают PdCl₂ действием хлора на палладиевую чернь при температуре красного каления или растворением гидроксида палладия(II) в хлороводородной кислоте.

Ион Pd²⁺ имеет конфигурацию *d*⁸. Как указывалось при рассмотрении соединений Ni²⁺ (см. разд. 8.6), такая конфигурация обуславливает 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 монооксидом углерода:



Только Pd^{2+} восстанавливается оксидом углерода до металла при комнатной температуре. Данную реакцию используют для обнаружения CO.

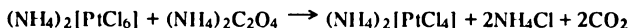
Поскольку комплексы Pd^{+2} плоские квадратные, для них возможна *цис-транс*-изомерия, например, для $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ известны желто-коричневый *цис*-изомер и оранжевый *транс*-изомер. Существует и координационный изомер того же состава $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PdCl}_4]$ (соль Вокелена).

Для платины наиболее устойчива степень окисления +4. Из ее соединений часто используют гексахлороплатиновую(IV) кислоту $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 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).

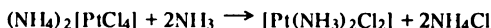
$\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ – сильная кислота. Получено много ее солей; соли K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ мало растворимы в воде. Строение кристаллической решетки $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ показано на рис. 3.108. При действии щелочи на раствор $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ происходит последовательное замещение ионов Cl^- в анионе $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ на ионы OH^- . Если для реакции щелочь взята в избытке, то образуются светло-желтые соли $\text{M}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$. При кипячении раствора, содержащего $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ и Na_2CO_3 , выпадает осадок амфотерного гидратированного оксида $\text{PtO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

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:



При действии на полученный комплекс аммиака происходит частичное замещение лиганда Cl^- на NH_3 :



Комплексное соединение $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ (неэлектролит) существует в виде двух изомеров. Растворимость одного из них в воде растет с повышением температуры, другого – уменьшается. Выяснить, какой из этих изомеров *цис*-, какой *транс*- удалось в 1936 г., спустя много десятилетий после их получения (строение установлено путем измерения дипольных моментов). *Цис*-изомер ($\mu \neq 0$) носит название «соль Пейроне».

В чистом виде выделена тетрациано-платиновая(II) кислота $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (красная окраска). 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} еще более сильно действуют факторы, обуславливающие квадратное строение комплексов Ni^{+2} и Pd^{+2}).

Из соединений осмия получен высший оксид OsO_4 нагреванием порошкообразного осмия в присутствии кислорода. Это

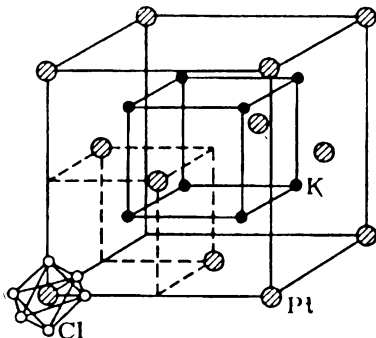


Рис. 3.108. Элементарная ячейка $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$

вполне стойкое соединение ($\Delta G^\circ = -299$ кДж/моль), образует большие светло-желтые кристаллы, т. пл. $39,5^\circ\text{C}$. Хорошо растворяется в воде и органических растворителях. Молекула OsO_4 тетраэдрическая, $d(\text{Os}-\text{O}) = 174$ пм.

При растворении OsO_4 в воде образуется комплекс $\text{H}_2[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]$. Реакция раствора нейтральная, так как первая и вторая константы кислотной диссоциации данного соединения очень малы (равны соответственно 10^{-12} и 10^{-15} , а константа основной диссоциации равна 10^{-15}). При действии концентрированных растворов щелочей на эту комплексную кислоту могут быть получены ее соли — красные осматы(VIII) $\text{M}_2[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]$.

6. Применение. Несмотря на то, что платиновые металлы очень дороги (это драгоценные металлы, более дорогие, чем золото), они имеют широкое применение.

В любой современной химической лаборатории имеется значительный запас изделий из платины — тигли, чашки, проволока, фольга и др. Многие аналитические операции проводят, используя платиновую посуду. Так, химический анализ силикатов обычно начинается с растворения их во фтороводородной кислоте, для этого необходимы платиновые тигли и чашки.

Платина-платинородиевая термопара Pt — (Pt + 10% Rh) применяется для измерения температур до $\approx 1400^\circ\text{C}$, другими способами точно измерить температуру выше 1100°C трудно. Исследования при высоких температурах, в частности, установление диаграмм состояния металлических и других систем, проводятся с использованием платина-платинородиевой термопары. Широко используют также платиновые термометры сопротивления.

Платинородиевый сплав применяют в качестве катализатора окисления аммиака в производстве HNO_3 .

Платина легко плавится в стекло, это очень удобно при проведении многих научных исследований, особенно при разработке электровакуумных приборов и материалов. Платиновые и платинированные электроды широко применяют в электрохимических производствах и научной работе.

Платина — единственный материал, совершенно не взаимодействующий с расплавленным стеклом. Стекланные нити в производстве стекловолнока вытягивают из платинородиевых лодочек (93% Pt), каждая массой 2–3 кг. 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 два года.

Платину и ее сплавы используют для изготовления ряда 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, изготавливают 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 $2000\text{--}2300^\circ\text{C}$.

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.

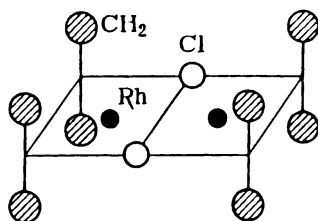
Дополнение

$$w = 0$$

Металлы. Ru — реш. Mg, $d(\text{Ru}-\text{Ru}) = 267$ пм; Rh — реш. Cu, $d(\text{Rh}-\text{Rh}) = 268$ пм; Pd — реш. Cu, $d(\text{Pd}-\text{Pd}) = 274$ пм; Os — реш. Mg, $d(\text{Os}-\text{Os}) = 270$ пм; Ir — реш. Cu, $d(\text{Ir}-\text{Ir}) = 270$ пм; Pt — реш. Cu, $d(\text{Pt}-\text{Pt}) = 278$ пм.

Карбонилы. $[\text{Ru}(\text{CO})_5]$ (ж) — бесцветный, молекула — тригон. бипи-

Рис. 3.109. Структура $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_4]$



рамида, т. пл. -22°C ; $[\text{Ru}_5(\text{CO})_{15}\text{C}]$ – строение такое же, как у аналогичного соединения Fe (см. дополнение к разд. 8.6); $[\text{Rh}_2(\text{CO})_8]$ (к) – светло-зеленый;

$[\text{Os}(\text{CO})_5]$ (ж) – бесцветный, т. пл. -15°C ; $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ – желтый, т. пл. 224°C , возг. при 130°C , треугольный кластер, содержащий три связанных атома Os, $d(\text{Os}-\text{Os}) = 288$ пм; $[\text{H}_2\text{Os}(\text{CO})_4]$ – бесцветный, т. пл.

149°C ; $[\text{Ir}_2(\text{CO})_8]$ (к) – желто-зеленый, возг. при 160°C ; $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ (к) – ярко-желтый, разл. при 210°C , тетр. кластер; $[\text{Pt}(\text{CO})_2]_n$ (к) – коричневый; $\text{Na}_2[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_n$, $n = 2-5$, кластер.

Галогенофосфинаты. $[\text{Rh}(\text{PF}_3)_4]_2$ (к) – оранжевый; $[\text{Pt}(\text{PF}_3)_4]$ (ж) – бесцветный, т. пл. -15°C , разл. при 90°C .

Тетрацианопалладат(0) калия $\text{K}_4[\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (к) – желтый; пентаминоиридий(0) $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5]_2$ (к) – желтый, кластер, разл. при 90°C на Ir и NH_3 .

$w = +1$

Карбонилгалогениды.

$[\text{Os}(\text{CO})_4\text{Br}]$ (к) – желтый, возг. при 100°C ; $[\text{Ir}(\text{CO})_3\Gamma]_n$ (к) ($\Gamma = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) – коричневые, возг. при 100°C .

Полусэндвичи. $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5)]$ – оранжевый, т. пл. 185°C ; $[\text{Os}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5)]_2$ – желтый, т. пл. 197°C .

Галогениды. IrCl (к) – красный; PtCl (к) – светло-зеленый.

Комплексы. $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_4]$ – π -комплекс (рис. 3.109); $[\text{Os}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}$ (к) – желтый.

$w = +2$

Оксиды и гидроксиды. $\text{Ru}(\text{OH})_2$ – коричневый; $\text{Rh}(\text{OH})_2$ – синий; PdO (к) – черный; $\text{Pd}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ – бурый, амфотерный; OsO – черный порошок; PtO (к) – серо-фиолетовый; $\text{Pt}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ – красный.

Соли. RuCl_2 (к) – коричневый; RhCl_2 (к) – красный; OsCl_2 (к) – коричневый; IrCl_2 (к) – коричневый; PtCl_2 (к) – светло-коричневый; $\text{PdSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (к) – красно-коричневый; $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (к) – желтый; $\text{Pd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (к) – коричневый; $\text{Pt}(\text{CN})_2$ (ам) – желтый; PdS – темно-коричневый; PtS – черный; платинат(II) натрия Na_2PtO_2 – серый порошок.

Комплексы. $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ (к) – оранжевый; $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]\text{Cl}_2$ (к) (рис. 3.110а); $\text{K}_4[\text{Ru}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (к) – бесцветный; $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (к) – бесцветный; $[\text{PdCl}(\text{CH}_2=\text{CH}=\text{CH}_2)]_2$ – π -комплекс (см. рис. 3.110б); $[\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]\text{Cl}_2$ (к) – желтый, группа $\text{Os}-\text{N}\equiv\text{N}$ линейная; $\text{K}_4[\text{Os}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (к) – бесцветный; $[\text{PtCl}_2(\text{CO})_2]$ (рис. 3.110в) – желтый, т. пл. 195°C ; $\text{Na}_2[\text{PtCl}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (к) – красный; $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$ (к) – красный; $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ (к) – темно-зеленый (соль Магнуса).

Карбонилгалогениды.

$[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{F}_2]$ (к) – ($\Gamma = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) – бесцветные или желтые.

Сэндвичи. $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ – желтый, $d(\text{Ru}-\text{C}) = 220$ пм, т. пл. 196°C ; $[\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$, $d(\text{Os}-\text{C}) = 222$ пм.

$w = +3$

Оксиды и гидроксиды. $\text{Ru}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ – коричневый; Rh_2O_3 – серый порошок; $\text{Rh}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – желтый; Ir_2O_3 – темно-синий порошок; $\text{Ir}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ – зеленый; Pt_2O_3 – коричневый порошок.

Галогениды. $\beta\text{-RuCl}_3$ – коричневый порошок; RhCl_3 (к) – красный; PdF_3 (к) – черный; OsCl_3 (к) – коричневый, возг. при 350°C ; $\text{OsCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (к) –

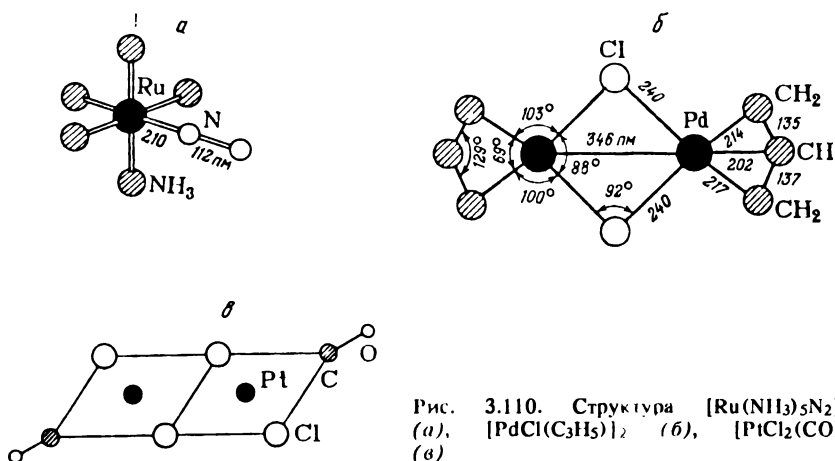


Рис. 3.110. Структура $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]^{2+}$ (а), $[\text{PdCl}(\text{C}_3\text{H}_5)]_2$ (б), $[\text{PtCl}_2(\text{CO})]_2$ (в)

темно-зеленый; $\text{IrF}_3(\text{к})$ – черный, реш. ReO_3 , $d(\text{Ir}-\text{F}) = 201$ нм; $\text{IrCl}_3(\text{к})$ – зеленый; $\text{IrBr}_3(\text{к})$ – коричневый; $\text{IrI}_3(\text{к})$ – черный.

Другие соли. $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ – желтый; $\text{Ir}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ – желтый; Pt_2S_3 – серый порошок.

Комплексы. $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3(\text{к})$ – бесцветный; $2\text{PdCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$, имеет строение $[\text{Pd}^{+2}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2][\text{Pd}^{+4}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ (рис. 3.111); $[\text{Os}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3(\text{к})$ – бесцветный; $\text{M}_2[\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_3](\text{к})$ – желтые; $\text{K}_3[\text{IrCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{к})$ – зеленый; $\text{K}_2[\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})](\text{к})$ – оранжевый; $\text{K}[\text{IrBr}_5(\text{NO})](\text{к})$ – коричневый; $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3(\text{к})$; $\text{H}[\text{Pt}(\text{SO}_4)_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ – оранжевый, кислота.

$$w = +4$$

Оксиды и гидроксиды. $\text{RuO}_2(\text{к})$ – черный, реш. TiO_2 (рутил); $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ – черный; $\text{RhO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ – темно-зеленый; $\text{PdO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ – темно-красный; $\text{OsO}_2(\text{к})$ – темно-коричневый, реш. TiO_2 (рутил); $\text{Os}(\text{OH})_4$ – черный; $\text{IrO}_2(\text{к})$ – черный, реш. TiO_2 (рутил); $\text{Ir}(\text{OH})_4$ – темный сине-фиолетовый; $\text{PtO}_2(\text{к})$ – черный; $\text{PtO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n=1$ (черный), $n=2$ (коричневый), $n=3$ (желтый), $n=4$ (белый); $\text{PtO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, или $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$.

Галогениды. $\text{RuF}_4(\text{к})$ – желтый; $\text{RhF}_4(\text{к})$ – красный; $\text{RuCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ – красный; $\text{OsCl}_4(\text{к})$ – коричневый, возг. при 650°C ; IrF_4 – желтый, т. пл. 106°C , возг. при 180°C ; $\text{PtF}_4(\text{к})$ – коричневый; $\text{PtCl}_4(\text{к})$ – красно-коричневый, гигроскопичен, раств. в H_2O .

Другие соли. $\text{Na}_2\text{IrO}_3(\text{к})$ – черный; $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8(\text{к})$ – черный; $\text{M}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ – желтые; $\text{Pd}(\text{NO}_3)_4(\text{к})$ – коричневый; $\text{PtS}_2(\text{к})$ – коричневый.

Комплексы. $\text{K}_2[\text{PdCl}_6](\text{к})$ – красный; $\text{trans}-[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4](\text{к})$ – оранжево-красный; $\text{Na}_2[\text{OsF}_6](\text{к})$ – бесцветный; $\text{M}_2[\text{IrF}_6](\text{к})$ – красные; $\text{Na}_2[\text{IrCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ – красный; $\text{K}_2[\text{IrCl}_6(\text{C}_2\text{H}_4)_2](\text{к})$ – красный; $\text{M}_2[\text{PtF}_6](\text{к})$ – желтые; $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ – бесцветная, сильная кислота; $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_6](\text{к})$ – светло-желтый; $\text{trans}-[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4](\text{к})$ – желто-зеленый (соль Жерара).

$$w = +5$$

Фториды. RuF_5 – зеленый, т. пл. 86°C , в газовой фазе состоит из молекул RuF_5 , в кристаллическом состоянии – тетрамер (рис. 3.112);

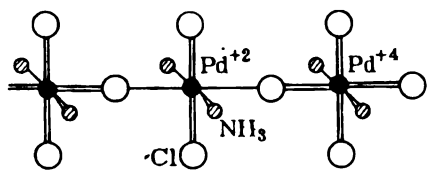


Рис. 3.111. Структура $\text{PdCl}_3 \cdot 2\text{NH}_3$

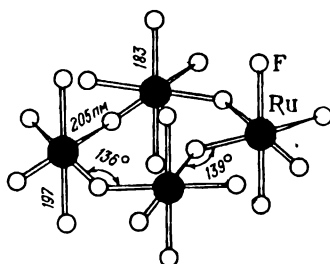


Рис. 3.112. Структура RuF_5

$\text{RhF}_5(\text{к})$ – красный; OsF_5 – серо-голубой, т. пл. 70°C , т. кип. 226°C ; IrF_5 – желтый, структура аналогична RuF_5 , т. пл. 104°C ; PtF_5 – красный, структура аналогична RuF_5 , т. пл. 80°C .

Соли. Na_3RuO_4 – голубой порошок; $\text{KIrO}_3(\text{к})$ – черный.

Комплексы. $\text{Cs}[\text{RhF}_6](\text{к})$ – красно-коричневый; $\text{M}[\text{IrF}_6](\text{к})$ – розовые; $\text{M}[\text{PtF}_6](\text{к})$ – желто-коричневые.



PtO_3 – красно-коричневый.

Фториды. RhF_6 – темно-красный, т. пл. 70°C ; $\text{OsF}_6(\text{к})$ – желтый; IrF_6 – желтая стекловидная масса, т. пл. $\approx 44^\circ\text{C}$, т. кип. 53°C , молекула окт.; PtF_6 – красный, т. пл. 61°C , т. кип. 69°C , очень сильный окислитель.

Другие соли. $\text{K}_2\text{RuO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ – зеленый; $\text{K}_2[\text{OsO}_2(\text{OH})_4](\text{к})$ – фиолетовый.



Рутенат(VII) калия $\text{KRuO}_4(\text{к})$ – черный; оксофторид OsOF_5 – зеленый, т. пл. 60°C , т. кип. 100°C .



$\alpha\text{-RuO}_4$ – желтый, т. пл. 25°C , т. кип. $\approx 108^\circ\text{C}$, при нагревании до 100°C разл. со взрывом на RuO_2 и O_2 , молекула тетр. Оксофторид OsO_3F_2 – оранжевый, т. пл. 172°C . Оксофтороосматы(VIII) $\text{M}[\text{OsO}_3\text{F}_3](\text{к})$ – оранжевые.

8.8. ПОДГРУППА IB (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 , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CuS , $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$; для серебра +1 (Ag_2O , AgNO_3 , AgI , AgCl , AgBr , AgI); для золота +3 (AuCl_3 , $\text{H}[\text{AuCl}_4]$).

2. Природные ресурсы. Содержание в земной коре составляет $\text{Cu } 4,7 \cdot 10^{-3}\%$, $\text{Ag } 7 \cdot 10^{-6}\%$, $\text{Au } 5 \cdot 10^{-8}\%$. Медь в основном находится в земной коре в виде сульфидных руд. Главные минералы, содержащие медь: халькопирит CuFeS_2 , халькозин (медный блеск) Cu_2S , ковеллин CuS , малахит $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$. Встречается (но редко) самородная медь. Наиболее крупные медные самородки имеют массу в сотни килограммов.

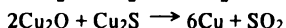
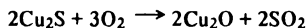
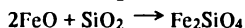
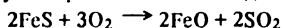
Самородное серебро также встречается редко. Главным образом, природное серебро находится в виде сульфидных минералов (аргентит – «серебряный

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. Иногда (редко) встречаются золотые самородки массой до десятка килограммов. Продуктом разрушения таких пород является золотосодержащий песок. Золото, так же как и серебро, может быть примесью в полиметаллических рудах, но содержание в них Au меньше, чем Ag .

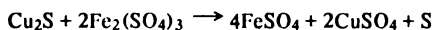
3. Получение. Медь используется с древнейших времен и богатые месторождения ее в основном выработаны, поэтому часто приходится извлекать Cu из очень бедных руд. Рентабельной является переработка руды, содержащей 0,2% Cu (обычно содержание Cu в руде составляет $\approx 1\%$). Основными примесями медных руд являются кварц SiO_2 и силикаты, а также соединения железа, главным образом, FeS_2 . Необходимость отделения большого количества примесей осложняет производство меди.

Применяется несколько вариантов пирометаллургического производства меди. Эти методы основаны на том, что оставшиеся после обогащения FeS_2 и FeS окисляются кислородом легче, чем сульфиды меди Cu_2S и CuS . В распространенном методе концентрат руды с добавкой флюса SiO_2 подвергают окислительной плавке в отражательной печи при нагревании факелом горящего газа или при сжигании угольной пыли. При этом происходят следующие процессы: окисление значительной части связанной с железом серы до диоксида серы (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 конвертер, в который добавляют флюс и вдувают воздух. Конвертер для выплавки меди аналогичен используемому для получения стали, только воздух в него подается сбоку (при подаче воздуха снизу медь сильно охлаждается и затвердевает). В конвертере сульфид железа превращается в оксид, который переходит в шлак и образуется расплавленная медь:



Шлак сливают, затем 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 исходной меди примеси частично переходят в раствор (металлы, стоящие до Cu в ряду стандартных потенциалов), 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 проведение электролиза.

Некоторое количество меди получают из бедных руд гидрометаллургическими методами. Для этого руду обрабатывают растворами, реагирующими с соединениями меди с образованием $\text{Cu}^{2+}(\text{p})$, в частности, раствором $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ обрабатывают руды, содержащие Cu_2S :

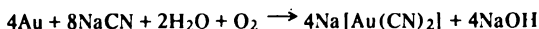


Если руда содержит $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ или оксиды меди, ее обрабатывают разб. H_2SO_4 . Из полученного раствора выделяют металлическую медь действием порошкообразного железа или электролитическим методом.

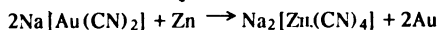
Серебро выделяют из неочищенных металлов меди, свинца и других, в рудах которых всегда содержится примесь Ag. Так, серебро извлекается в процессе электрохимического рафинирования меди, оно переходит в анодный шлак. Для выделения серебра из чернового свинца к нему добавляют жидкий цинк, который образует с серебром (а также с золотом) ряд прочных интерметаллидов Ag_2Zn_3 , Ag_2Zn_5 , AuZn , Au_3Zn , AuZn_3 . Эти 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°C), а свинец удаляют в виде оксида, получаемого окислением на воздухе при нагревании. Полученное серебро очищают электролитическим методом. Оставшийся в свинце цинк удаляют окислительной плавкой свинца в присутствии щелочи.

Золото извлекают из измельченных золотоносных пород промывкой. Этот метод отделения основан на большой разности плотностей Au и SiO_2 . Часто промывку совмещают с амальгамным способом выделения золота. 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 золота из золотоносных пород обработкой их раствором цианида натрия (метод П. Р. Багратиона). Он основан на реакции:



Из полученного раствора Au выделяют с помощью цинка:



Для извлечения золота из растворов используют также ионообменные смолы.

4. Свойства. Медь, серебро и золото — мягкие блестящие металлы; медь имеет красноватую окраску, золото — желтую. Эти металлы могут быть получены в виде тончайшей проволоки или фольги. 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 для этих элементов характерна степень окисления +1.

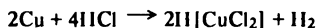
В образовании химических связей могут принимать участие также электроны с d-оболочки, поэтому медь проявляет устойчивую степень окисления +2, а золото +3.

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 медь практически не взаимодействует со фтором вследствие образования прочной защитной пленки фторида. При нагревании Cu и Ag реагируют с серой, образуя сульфиды Cu_2S и Ag_2S . Хлориды CuCl_2 , AgCl , AuCl_3 также образуются в результате взаимодействия элементарных веществ при нагревании.

Таблица 3.13. Некоторые свойства меди, серебра и золота

Металл	Т.пл., $^\circ\text{C}$	Т.кип., $^\circ\text{C}$	ρ , г/см ³	Стандартный электродный потенциал φ° , В
Cu	1085	2540	8,94	+0,34 (Cu^{2+}/Cu)
Ag	961,9	2170	10,50	+0,799 (Ag^+/Ag)
Au	1046	2947	19,32	+1,498 (Au^{3+}/Au)

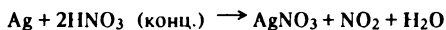
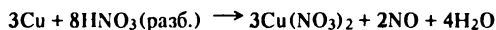
Cu, Ag, Au не вытесняют водород из растворов кислот. Исключение представляет взаимодействие меди с очень конц. HCl, так как в результате комплексообразования потенциал меди значительно сдвигается в область отрицательных значений:



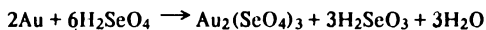
• Аналогичный окислительно-восстановительный процесс, обусловленный комплексообразованием, протекает в растворах цианидов:



Медь и серебро легко окисляются азотной кислотой:



Золото реагирует с селеновой кислотой:



В азотной кислоте золото не растворяется, но быстро взаимодействует с царской водкой (см. разд. 7.5.1).

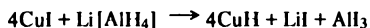
Для элементов подгруппы IB, как и других побочных подгрупп, наблюдается стабилизация высших степеней окисления с увеличением их порядкового номера. Ионы Au^+ в водных растворах диспропорционируют на Au^0 и Au^{+3} ; в водной среде Au^+ существует только в виде прочных комплексов, например $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$.

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 этих металлов, 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.

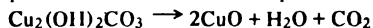
5. Соединения. Соединения элементов подгруппы IB значительно различаются (различия большие, чем в предшествующих побочных подгруппах), поэтому рассмотрим их отдельно для каждого элемента.

С водородом медь непосредственно не взаимодействует. Легко разлагающийся гидрид меди(I) получают, действуя алюмогидридом лития на CuI в эфирном растворе:

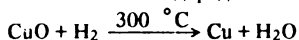


Менее чистый (содержащий воду) гидрид меди CuH получают при восстановлении сульфата меди фосфорноватистой кислотой H_3PO_2 в водном растворе. Гидрид меди — красно-бурый порошок, легко окисляющийся на воздухе.

С кислородом медь образует два оксида — черный CuO и красный Cu_2O . Оксид меди(II) 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:

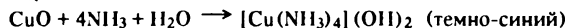


Оксид меди(II) легко восстанавливается водородом:



Оксид меди(I) Cu_2O готовят, добавляя к раствору CuSO_4 щелочь и восстановитель — глюкозу, гидразин или гидроксилламин (при нагревании). Сначала выпадает желтый осадок высокодисперсного Cu_2O , который довольно быстро превращается в красный Cu_2O , состоящий из более крупных частиц.

Оба оксида меди 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 с образованием комплексных соединений:



Вторая реакция используется для очистки газов от примеси кислорода: газ подают в 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(II) M_2^+CuO_2 .

При действии щелочей на растворы солей Cu^{+2} осаждается синий гидроксид $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Это слабое основание, обладающее в небольшой степени амфотерными свойствами – оно растворяется в концентрированных растворах щелочей с образованием ярко-синих растворов гидроксокупратов(II) $\text{M}_2^+[\text{Cu}(\text{OH})_4]$ и в разбавленных кислотах с образованием аквакомплексов $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Гидроксид меди(II) легко разлагается при нагревании на CuO и H_2O . Этот процесс происходит и при кипячении раствора с осадком $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

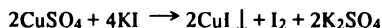
Медь образует два хлорида – белый, мало растворимый в воде CuCl и темно-коричневый (в растворе голубой), хорошо растворимый в воде CuCl_2 .

Для получения хлорида меди(I) нагревают смесь CuCl_2 , конц. HCl и порошкообразной меди:



Малоустойчивый комплекс $\text{H}[\text{CuCl}_2]$ при сильном разбавлении водой раствора диссоциирует на HCl и CuCl , последний выпадает в осадок. С хлоридами щелочных металлов CuCl образует хлорocupраты(I), например $\text{K}[\text{CuCl}_2]$, с аммиаком – бесцветные аммиакаты, в частности $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$.

При добавлении к раствору CuSO_4 иодида калия выделяются иод и белый осадок иодида меди(I):

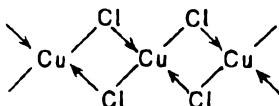


Эта реакция обусловлена неустойчивостью CuI_2 , который сразу разлагается. Нестоек также цианид меди(II) $\text{Cu}(\text{CN})_2$, поэтому при действии цианидов на растворы солей Cu^{+2} образуется CuCN (осадок) и дициан C_2N_2 . Осадок CuI растворяется при действии $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:



Не все соли Cu^+ устойчивы в водном растворе. Так, получаемый действием 100%-ной H_2SO_4 на Cu_2O бесцветный сульфат меди(I) Cu_2SO_4 при внесении в воду сразу диспропорционирует на Cu^0 и CuSO_4 . Такая реакция не происходит с $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]_2\text{SO}_4$ – комплексобразование обычно стабилизирует неустойчивую степень окисления.

Хлорид меди(II) получают действием HCl на CuO , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ или $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$. При упаривании раствора можно выделить сине-зеленые кристаллы $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Безводную соль получают нагреванием кристаллогидрата в токе хлороводорода (обезвоживание на воздухе дает продукт, загрязненный в результате гидролиза основными солями). С хлоридами щелочных металлов CuCl_2 образует хлорocupраты(II), например $\text{K}_2[\text{CuCl}_4]$. По структуре 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.

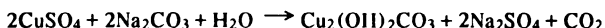
Известно много других солей Cu^{2+} . На практике часто применяется синий $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — медный купорос. В кристаллической решетке этого соединения ион Cu^{2+} окружен 4 молекулами H_2O , центры которых образуют квадрат, одна молекула H_2O является мостиковой и она связана водородными связями с ионом SO_4^{2-} и одной из молекул H_2O , находящихся около иона Cu^{2+} . При нагревании медный купорос обезвоживается. Безводный сульфат CuSO_4 бесцветен.

Нитрат меди(II) образует кристаллогидрат $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ синего цвета. Нагреванием этого соединения нельзя получить безводный нитрат, так как происходит разложение:



Безводный нитрат меди(II) (сине-зеленая окраска) получают взаимодействием меди с жидким N_2O_4 (см. разд. 6.6).

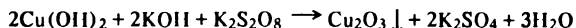
При действии на растворы, содержащие Cu^{2+} , карбонатов щелочных металлов образуется основной карбонат меди (зеленовато-голубой осадок):



Ионы S^{2-} дают с Cu^{2+} черный осадок сульфида меди(II) CuS . Черный сульфид меди(II) 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 водного аммиака на растворы, содержащие ионы Cu^{2+} , образуются комплексы $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$. Сульфат тетраамминмеди(II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (темно-синие кристаллы) выделяется при добавлении к раствору, содержащему CuSO_4 и NH_3 , этилового спирта, в котором данный комплекс мало растворим.

Известно несколько соединений меди(III), в частности, оксид Cu_2O_3 (красная окраска):



Cu_2O_3 — очень сильный окислитель.

Достижения последних лет — открытие в 1986–87 гг. керамических высокотемпературных сверхпроводников, содержащих медь в степени окисления больше +2. Эти вещества сравнительно просто получают спеканием соответствующих оксидов. Одно из наиболее употребимых соединений этого типа приближенной формулы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ переходит в сверхпроводящее состояние при $\approx 90\text{K}$, имеет решетку типа перовскита (см. рис. 3.78), в которую включены слои атомов меди. Аналогичную структуру имеют и другие подобные сверхпроводники (содержат вместо Cu таллий или висмут). Пока нет теории, показывающей связь свойств этих веществ с их химической природой.

Для серебра наиболее распространены соединения Ag^+ .

При действии щелочей на растворы, содержащие ионы Ag^+ , выпадает оксид Ag_2O (бурый осадок):

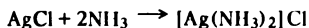


Образование этого оксида обусловлено тем, что гидроксид серебра AgOH существует только в очень разбавленном растворе, при выделении он разлагается. Оксид Ag_2O немного растворим в воде (0,01 г в 1 л H_2O при 20°C); раствор имеет щелочную реакцию, так как AgOH — сильное основание. Поэтому соли Ag^+ не подвергаются гидролизу. Оксид серебра(I) разлагается при 300°C на Ag и O_2 .

Наиболее широко применяемым соединением серебра является нитрат AgNO_3 , получаемый растворением металлического серебра в конц. HNO_3 .

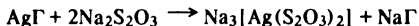
Растворимость галогенидов AgI уменьшается при переходе от AgF к AgI . Фторид серебра AgF (белый) хорошо растворим в воде, а AgCl (белый),

AgBr (желтоватый), AgI (желтый) выпадают в осадок при взаимодействии в водном растворе Ag^+ с I^- . Хлорид серебра растворяется в водном аммиаке с образованием амминкомплекса:



Аналогичная реакция происходит с AgBr, но не идет с AgI, так как эта соль очень мало растворима ($\text{ПР} = 8,5 \cdot 10^{-17}$).

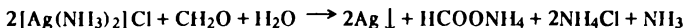
Все галогениды серебра растворяются в растворе $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:



Одно из наиболее прочных соединений серебра — сульфид Ag_2S (черный). Он образуется при взаимодействии Ag^+ (р) и S^{2-} (р), а также при действии на серебро H_2S и других сернистых соединений (в присутствии кислорода). Этим процессом объясняется постепенное почернение изделий из серебра.

Своеобразными свойствами обладает перхлорат серебра 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, в бензоле.

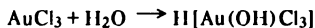
Соединения серебра легко восстанавливаются до Ag^0 . В определенных условиях серебро выделяется в виде блестящего осадка, прочно закрепляющегося на поверхности реакционного сосуда. На этом основано серебрение стекла. В качестве восстановителей используют различные органические соединения, в частности, формальдегид:



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. Фторид AgF_2 получается при действии фтора на «молекулярное» серебро. Оксид AgO получают окислением серебра с помощью O_3 или действием $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ на Ag_2O в щелочной среде при 90°C . Известен ряд комплексов Ag^{+2} .

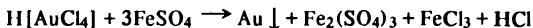
Из соединений золота наиболее используются тетрахлороаурат(III) водорода, или тетрахлорозолотая кислота $\text{H}[\text{AuCl}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (желтые игольчатые кристаллы), получаемая растворением золота в царской водке, и хлорид золота AuCl_3 (красные игольчатые кристаллы), образующийся при действии хлора на золото. При растворении AuCl_3 в воде образуется гидроксотрихлороаурат(III) водорода:



При действии щелочей на растворы AuCl_3 или $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ осаждается бурый гидроксид золота(III) $\text{Au}(\text{OH})_3$. При его высушивании образуется метагидроксид $\text{AuO}(\text{OH})$, а при осторожном нагревании до $140\text{--}150^\circ\text{C}$ получается оксид Au_2O_3 , который при нагревании выше 160°C разлагается на Au и O_2 . Гидроксид золота(III) — амфотерное соединение, при его взаимодействии со щелочами образуются гидроксоаураты(III), например желтый $\text{K}[\text{Au}(\text{OH})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$; зеленый $\text{Ba}[\text{Au}(\text{OH})_4]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ мало растворим в воде. Известно много комплексов Au^{+3} .

Получен ряд соединений Au^+ . Так, AuCl образуется при нагревании AuCl_3 до 185°C , а AuI получается аналогично CuI при диспропорционировании иодида золота AuI_3 , образующегося при взаимодействии Au^{3+} и I^- в водном растворе.

Соединения золота являются окислителями и восстанавливаются легче, чем соединения серебра. Например, в водном растворе быстро происходит реакция с сульфатом железа:



Эту реакцию используют в химическом анализе для отделения золота от других элементов.

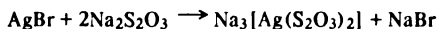
Соединения Cu, Ag, Au ядовиты, особенно соединения меди.

6. Применение. Около 50% добываемой меди идет на изготовление проводов (другой материал для проводов – алюминий, однако его электропроводность меньше, чем у меди, он менее прочен и плохо поддается пайке). Широко используют различные сплавы меди. Наиболее широко применяются 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 вредителями сельскохозяйственных культур.

Главным потребителем серебра являются электротехника и радиоэлектроника (серебряные контакты, серебрение деталей, припой). 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. Бром реагирует с желатиной эмульсионного слоя, а серебро в виде мельчайших частиц остается на поверхности неразложившегося AgBr . При проявлении изображения пленку или бумагу обрабатывают растворами, содержащими восстановители (гидрохинон и др.), под действием которых AgBr восстанавливается до Ag^0 , причем катализатором этого процесса служат частицы серебра, выделившиеся на ранее освещенных участках фотоматериала. Оставшийся после получения изображения невосстановленный AgBr удаляют с помощью раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (фиксаж):



Образующийся комплекс переходит в раствор. Целесообразно регенерировать серебро из отработанного 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 железоникелевые 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 все больше заменяют алюминиевыми (вакуумное распыление Al) или никелевыми (химическое никелирование, см. разд. 7.5.2).

Медь и серебро часто используют в качестве катализаторов в органических синтезах.

Значительное количество серебра идет на изготовление предметов домашнего обихода и украшений.

Золото является эквивалентом денег и большая 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), $d(\text{Cu}-\text{Cu}) = 256$ пм; Ag – реш. Cu, $d(\text{Ag}-\text{Ag}) = 288$ пм; Au – реш. Cu, $d(\text{Au}-\text{Au}) = 288$ пм.

$\text{CuH}(\kappa)$ – красно-коричневый, реш. вюртцита, разл. при 20°C .

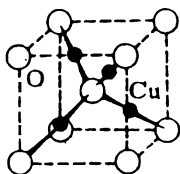


Рис. 3.113. Элементарная ячейка Cu_2O

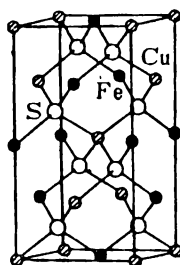


Рис. 3.114. Кристаллическая решетка CuFeS_2

$$w = +1$$

Оксиды. Cu_2O — реш. см. рис. 3.113, $d(\text{Cu}-\text{O}) = 184$ пм, т. пл. 1236°C , разл. при 1800°C , $\text{PR} = 10^{-15}$; $\text{Au}_2\text{O} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ — темно-фиолетовый.

Купраты(I). $\text{MCuO}(\text{к})$ ($\text{M} = \text{Li}-\text{Cs}$), образуются при сплавлении Cu_2O с M_2O , в реш. квадратные анионы $[\text{Cu}_4\text{O}_4]^{4-}$, $d(\text{Cu}-\text{O}) = 209$ пм. Аргентаты. В реш. квадратные анионы $[\text{Ag}_4\text{O}_4]^{4-}$; $\text{KAgO}(\text{к})$ — бесцветный; $\text{CsAgO}(\text{к})$ — желтый. Ауранты(I). $\text{CsAuO}(\text{к})$ — желтый, в реш. анионы $[\text{Au}_4\text{O}_4]^{4-}$.

Галогениды. CuCl — т. пл. 430°C , т. кип. 1359°C , $\text{PR} = 10^{-7}$, $d(\text{Cu}-\text{Cl}) = 234$ пм; CuBr — т. пл. 504°C , т. кип. 1345°C , $\text{PR} = 10^{-9}$, $d(\text{Cu}-\text{Br}) = 246$ пм; CuI — т. пл. 605°C , т. кип. 1336°C , $\text{PR} = 10^{-12}$, $d(\text{Cu}-\text{I}) = 262$ пм; CuI имеют реш. сфалерита.

AgF — т. пл. 435°C , $d(\text{Ag}-\text{F}) = 246$ пм; $\text{AgF} \cdot n\text{H}_2\text{O}(\text{к})$, $n = 1, 2, 4$; AgCl — бесцветный, расплав оранжевый, $d(\text{Ag}-\text{Cl}) = 277$ пм, т. пл. 457°C , т. кип. 1554°C , $\text{PR} = 10^{-10}$, расплавленный AgCl при затвердевании образует полупрозрачную массу — «роговое серебро», с помощью которого можно соединять различные детали, например «припаивать» кварцевые «окошки» к стеклянной вакуумной аппаратуре; AgBr — т. пл. 434°C , т. кип. 700°C (с разл.), $d(\text{Ag}-\text{Br}) = 288$ пм; AgI — т. пл. 560°C (с разл.), $d(\text{Ag}-\text{I}) = 280$ пм; AgF , AgCl , AgBr имеют реш. NaCl , AgI — реш. сфалерита, менее устойчива форма AgI с реш. вюрцита, при 137°C AgI переходит в форму с кубической структурой и статистическим расположением ионов Ag^+ , эта форма обладает высокой ионной проводимостью.

$\text{AuCl}(\text{к})$ — светло-желтый; $\text{AuBr}(\text{к})$ — желтый; $\text{AuI}(\text{к})$ — светло-желтый; в реш. AuI находятся цепи $\cdots\text{I}-\text{Au}-\text{I}-\text{Au}-\cdots$, $\angle\text{AuClAu} = 94^\circ$, $\angle\text{AuI Au} = 72^\circ$, $d(\text{Au}-\text{Au}) = 308$ пм.

Халькогениды. Cu_2-xS — черный, $\text{PR} = 10^{-50}$, полупроводник; Ag_2S — т. пл. 827°C , $\text{PR} = 10^{-50}$, Au_2S — коричневый порошок, при 240°C разл. на Au и S ; $\text{Cu}^+\text{Fe}^{3+}_2\text{S}_2$ (рис. 3.114) (халькопирит); Ag_2Se — черный, т. пл. 880°C ; Ag_2Te — темно-синий, т. пл. 959°C .

Цианиды. CuCN — т. пл. 473°C , $\text{PR} = 10^{-20}$, AgCN — бесцветный, $\text{PR} = 10^{-14}$, в реш. имеются линейные цепи $\cdots\text{Ag}-\text{CN}-\cdots$, $d(\text{Ag}-\text{C}) = 198$ пм, $d(\text{C}-\text{N}) = 115$ пм; $\text{AuCN}(\text{к})$ — желтый, реш. аналогична AgCN .

Нитриды. $\text{Cu}_3\text{N}(\text{к})$ — зеленый, разл. при 300°C ; Ag_3N — серый, взрывчат.

Ацетилениды. $\text{Cu}_2\text{C}_2(\text{к})$ — красно-коричневый; $\text{Ag}_2\text{C}_2(\text{к})$ — взрывчат.

Другие соли меди(I). $\text{Cu}_2\text{SO}_4(\text{к})$ — серый; $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — мало раств. в H_2O ; $\text{CuCH}_3\text{COO}(\text{к})$ — реш. содержит плоские цепи из 8-членных циклов (рис. 3.115), мало раств. в H_2O ; $\text{CuSCN}(\text{к})$ — мало раств. в H_2O .

Другие соли серебра(I). Хорошо растворимые в воде: $\text{AgClO}_4(\text{к})$ разл. при 486°C , образует аддукты с многими органическими

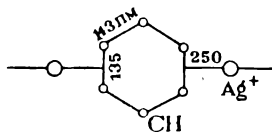
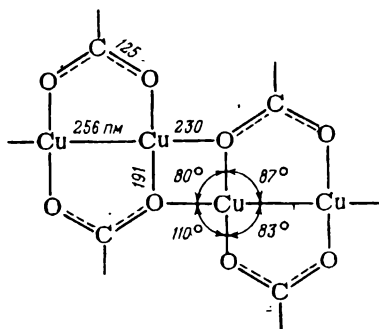


Рис. 3.116. Фрагмент структуры аддукта $\text{AgClO}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$

Рис. 3.115. Слой кристаллической решетки CuCH_3COO

растворителями, в реш. $\text{AgClO}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ находятся цепи из ионов Ag^+ и молекул C_6H_6 (рис. 3.116); $\text{AgNO}_3(\text{к})$ — т. пл. 212°C , разл. при 444°C . Мало растворимые в воде: $\text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{к})$ — т. пл. 660°C , AgNO_2 разл. при 140°C , AgCH_3COO . Практически нерастворимые: Ag_2CrO_4 — красно-коричневый; $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ — темно-красный; AgPO_3 — т. пл. 482°C ; $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ — т. пл. 585°C ; Ag_3PO_4 — желтый, т. пл. 849°C , $\text{ПП} = 10^{-19}$, Ag_3AsO_4 — коричневый; Ag_3AsO_3 — желтый, Ag_2CO_3 — светло-желтый, $\text{ПП} = 10^{-19}$; AgSCN — $\text{ПП} = 10^{-12}$; азид AgN_3 — розовый, взрывает.

Комплексы и их константы нестойкости K_n . $\text{K}[\text{Cu}(\text{CN})_2](\text{к})$, 10^{-24} ; $\text{Cs}[\text{Cu}(\text{SCN})_2]$, 10^{-11} ; $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$, 10^{-14} ; $\text{K}[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]$, 10^{-3} ; $\text{H}[\text{AgCl}_2]$, 10^{-6} ; $\text{M}^+[\text{AgCl}_2]$, $8 \cdot 10^{-7}$; $\text{K}^+[\text{AgI}_2]$, 10^{-12} ; $\text{M}^+[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, 10^{-21} ; $\text{M}^+[\text{Ag}(\text{SCN})_2]$, 10^{-8} ; $\text{M}_3[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Na}$, $\text{Ba}/2$)(к) — анион содержит линейный фрагмент $[\text{S}-\text{Au}-\text{S}]$, $d(\text{Au}-\text{S}) = 227$ пм.

$$w = +2$$

Оксиды и гидроксиды. CuO — т. пл. 1335°C (под давлением); $\text{AgO}(\text{к})$ — черный, имеет строение $\text{Ag}^+\text{Ag}^{+3}\text{O}_2$, разл. при 100°C , полупроводник; $\text{Cu}(\text{OH})_2$ — $\text{ПП} = 1 \cdot 10^{-20}$.

Купраты(II). $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{OH})_4](\text{к})$, $\text{M}_2^{2+}[\text{Cu}(\text{OH})_6]$ ($\text{M} = \text{Sr}$, Ba) — голубые, анион — вытянутый окт., $d(\text{Cu}-\text{O}) = 195$ пм (экваториальное) и 280 пм (аксиальное), разл. при 200°C , превращаясь в M_2CuO_2 .

Галогениды. CuF_2 — бесцветный, т. пл. 950°C ; $\text{CuF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ — голубой; CuCl_2 — т. пл. 630°C ; $\text{CuBr}_2(\text{к})$ — черный; $\text{CuBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ — зеленый; AgF_2 — темно-коричневый, реш. рутила, т. пл. 690°C , сильный окислитель и фторирующий агент, при действии H_2O образуются Ag_2O , O_2 и HF .

Другие соли меди(II). $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2(\text{к})$ — желто-зеленый, разл. при 130°C , возг. в вакууме; $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ — синий; $\text{CuSO}_4(\text{к})$ — разл. при 650°C ; $\text{CuSO}_4 \cdot \text{M}_2^{2+}\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ (соли Туттона) — синие, реш. содержит ионы $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, имеющие форму искаженного окт.; $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{к})$ — возг. в вакууме при 200°C , в реш. находятся цепи искаженных окт. $[\text{CuO}_6]$, группа NO_3 тридентатна, в газовой фазе находятся плоские молекулы (рис. 3.117а); $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — т. пл. 26°C ; $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — т. пл. 115°C ; $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ — синий, не раств. в H_2O ; $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{к})$ — зеленый; $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]_2(\text{к})$ — темно-зеленый, кластер (рис. 3.117б), $d(\text{Cu}-\text{Cu}) = 264$ пм; $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{к})$ — голубой, не раств. в H_2O ; $\text{CuS}(\text{к})$ — разл. при 220°C на Cu_2S и S , $\text{ПП} = 10^{-38}$.

$\text{Ag}_3(\text{PO}_4)_2(\text{к})$ — бесцветный, хорошо раств. в H_2O .

Комплексы. $\text{K}[\text{CuF}_3](\text{к})$ — бесцветный; $\text{K}_2[\text{CuF}_4](\text{к})$; $(\text{NH}_4)_2[\text{CuF}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ — голубой, $\text{H}[\text{CuCl}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ — красный; $\text{M}[\text{CuCl}_3](\text{к})$ — красные; $(\text{NH}_4)_2[\text{CuCl}_4](\text{к})$ — желто-коричневый; $\text{Cs}_2[\text{CuCl}_4](\text{к})$ — оранжевый;

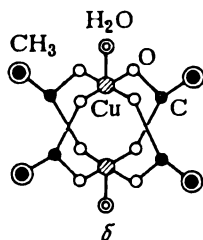
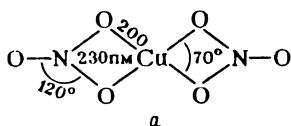


Рис. 3.117. Строение молекул $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (а) и $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]_2$ (б)

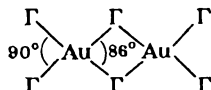
$\text{M}_2[\text{CuCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Cs}$); $\text{H}[\text{CuBr}_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (к) – черный; $\text{M}^+[\text{CuBr}_3]$ (к) – черные, $\text{M}_2^+[\text{CuBr}_4]$ (к) – красные; $[\text{AgPy}_4]\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{NO}_3, \text{S}_2\text{O}_8/2$) (к) – оранжевые, в катионе содержится квадратная группа $[\text{AgN}_4]^{2+}$, очень сильные окислители.

$w = +3$

Оксиды. Cu_2O_3 (к) – темно-красный, при 400°C разл. на CuO и O_2 ; Au_2O_3 – коричневый порошок; $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – желто-коричневый, $\text{IP} = 10^{-46}$, $K_{a1} = 10^{-12}$, $K_{a2} = 10^{-14}$, $K_{a3} = 10^{-16}$.

Купраты (III). MCuO_2 ($\text{M} = \text{Na}-\text{Cs}$) (к) – черные или синие, анион-ленты из квадратов, $d(\text{Cu}-\text{O}) = 184$ пм, мало раств. в H_2O ; $\text{Ba}(\text{CuO}_2)_2$ (к) – красный, не раств. 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 раств. в H_2O , раствор. зеленый; AuBr_3 – коричневый порошок, разл. при 100°C ; AuI_3 (к) – темно-зеленый, разл. при 20°C , мало раств. в H_2O . В реш. и газовой фазе находятся плоские димеры Au_2I_6 ($\text{I} = \text{Cl}-\text{I}$):



$\text{Au}_2(\text{SeO}_4)_3$ (к) – желтый; AuOCl (к) – красный, мало раств. в H_2O ; $\text{Au}(\text{CN})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (к) – бесцветный, мало раств. в H_2O ; Au_2S_3 (к) – черный, сильно гидролизует, при 200°C разл. на Au и S ; $\text{NaAuS}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (к) – бесцветный.

Комплексы. $\text{K}_3[\text{CuF}_6]$ (к) – светло-зеленый, окисляет H_2O . $\text{M}[\text{AgF}_4]$ (к) ($\text{M} = \text{K}-\text{Cs}$) – желтые, анион квадратный; $\text{K}_5\text{H}_2[\text{Ag}(\text{IO}_6)_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (к) – коричневый; $\text{Na}_7\text{H}_2[\text{Ag}(\text{TeO}_6)_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (к) – светло-желтый; $\text{Li}[\text{AuCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (к); $\text{Na}[\text{AuCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (к); $\text{M}^+[\text{AuCl}_4]$ – желтые; $\text{Cs}[\text{AuCl}_4]$ – мало раств. в H_2O ; $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (к) – бесцветный; $\text{K}[\text{Au}(\text{SCN})_4]$ (к) – оранжевый; $\text{K}[\text{AuI}_4]$ (к) – черный.

$w = +4$

$\text{Cs}_2[\text{CuF}_6]$ (к) – оранжевый, реш. $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$, бурно окисляет H_2O .

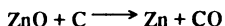
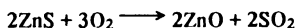
8.9. ПОДГРУППА ПБ (ЦИНК, КАДМИЙ, РТУТЬ)

1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения. Для цинка и кадмия характерна степень окисления +2 (ZnCl_2 , $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, ZnS , $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$, CdS); ртуть во многих соединениях проявляет степень окисления +1 ($\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Hg_2Cl_2) и +2 ($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, HgCl_2 , HgO , HgS).

2. Природные ресурсы. Содержание в земной коре составляет Zn $8,0 \cdot 10^{-3}\%$, Cd $8 \cdot 10^{-6}\%$, Hg $5 \cdot 10^{-6}\%$. Ртуть иногда встречается в свобод-

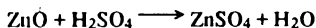
ном состоянии. Основные минералы этих металлов: сфалерит (цинковая обманка) ZnS , гринокит CdS , киноварь HgS . Цинк и кадмий обычно содержатся в полиметаллических рудах и являются спутниками свинца и меди. Ртуть является редким элементом, однако ее соединения сконцентрированы в некоторых месторождениях в сравнительно больших количествах.

3. Получение. Для выделения цинка полученный после обогащения концентрат ZnS подвергают обжигу и образовавшийся ZnO восстанавливают углем:



Цинк выделяется в виде пара, большая часть которого конденсируется в канале, примыкающем к камере восстановления. 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 :



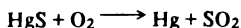
Полученный раствор $ZnSO_4$ подвергают электролизу. Аноды изготавливают из свинца, при электролизе они не разрушаются; катоды — алюминиевые; выделяющийся на них слой металлического цинка сравнительно легко снимается.

Благодаря низкой температуре кипения цинк можно очищать перегонкой.

Кадмий, сопутствующий цинку, обычно извлекают из образующихся при гидрометаллургическом производстве цинка растворов $ZnSO_4$, содержащих примеси $CdSO_4$ и $CuSO_4$. К раствору добавляют цинковую пыль, цинк вытесняет Cd и Cu и образует так называемый меднокадмиевый кек. Его обрабатывают серной кислотой и из раствора $CdSO_4$ выделяют кадмий электролизом (аналогично получению цинка) или действием цинка.

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:



При этом образуется металлическая ртуть, а не HgO , так как это соединение при нагревании разлагается. От большинства примесей ртуть очищают промывкой 20%-ным раствором HNO_3 , примеси металлов (кроме Ag и Au) переходят в раствор. Ртуть высокой чистоты получают вакуумной дистилляцией или электролизом.

4. Свойства. Цинк, кадмий, ртуть — серебристо-белые с едва заметным голубоватым оттенком мягкие металлы. Ртуть — 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 атомов элементов подгруппы ПБ, чем у атомов Cu , Ag и Au в предшествующих периодах, связь d -электронов у Zn , Cd , Hg с ядром прочнее, и эти элементы не проявляют степени окисления выше +2 (т. е. в образовании связей участвуют только два внешних s -электрона).

Таблица 3.14. Некоторые свойства цинка, кадмия, ртути

Металл	Т.пл., °C	Т.кип., °C	ρ , г/см ³	Стандартный электродный потенциал φ° , В
Zn	419,5	906	7,13	-0,763 (Zn^{2+}/Zn)
Cd	321	767	8,65	-0,403 (Cd^{2+}/Cd)
Hg	-38,86	356,66	13,55	+0,852 (Hg^{2+}/Hg)

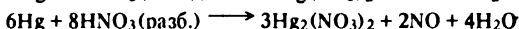
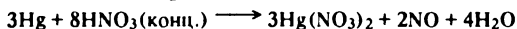
Ртуть растворяет многие металлы, образующиеся твердые или жидкие сплавы называют амальгами. При взаимодействии многих металлов с ртутью получаются интерметаллиды, например золото дает Hg_3Au_2 , HgAu_3 , натрий образует с ртутью семь соединений, калий — пять, наиболее стойкое — KHg_2 . При действии амальгамы натрия на концентрированные растворы солей аммония образуется амальгама аммония, содержащая растворенный в ртути аммоний 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 $\approx 300^\circ\text{C}$ образует оксид HgO , который при более сильном нагревании разлагается на Hg и O_2 .

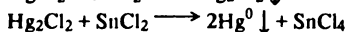
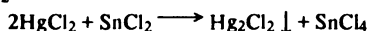
Цинк и кадмий и их соединения по свойствам сходны. В соответствии с ростом радиуса иона гидроксид $\text{Cd}(\text{OH})_2$ — более сильное основание, чем $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

Ртуть сильно отличается от Zn и Cd и по некоторым свойствам уникальна. Это единственный металл, образующий кластерный катион Hg_2^{2+} , стойкий в водном растворе. Только для ртути известны амидные соединения, содержащие связь $\text{Hg}-\text{N}$, устойчивые в водной среде (другие металлы образуют подобные соединения лишь в неводных растворах). Ртуть образует два ряда соединений — соединения ртути(II), содержащие ион Hg^{2+} , и соединения ртути(I), имеющие ион Hg_2^{2+} . Последние получают при действии металлической ртути на соединения Hg^{2+} .

Цинк и кадмий вытесняют водород из кислот; ртуть растворяется только в кислотах-окислителях, причем если кислота в избытке, то образуются соли Hg^{2+} , при недостатке — соли Hg_2^{2+} :



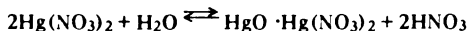
Соединения ртути легко восстанавливаются. При восстановлении Hg^{2+} сначала образуется Hg_2^{2+} , а затем Hg^0 :



Некоторые соединения Hg_2^{2+} неустойчивы и при образовании сразу превращаются в смесь соединений Hg^{2+} и высокодисперсной металлической ртути, например:



Гидроксид ртути(I) неустойчив и разлагается на HgO и воду. Оксид ртути(II) HgO — неамфотерный основной оксид, однако его основные свойства выражены слабо, поэтому многие соли ртути подвергаются гидролизу с образованием оксолей:



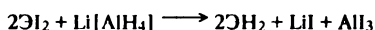
В соединениях ртути велика доля ковалентной связи. Так, галогениды HgCl_2 , Hg_2Cl_2 легко возгораются. В отличие от большинства других солей металлов HgCl_2 является слабым электролитом, водные растворы этого соединения плохо проводят ток, его гидролиз незначителен. Слабыми электролитами являются и многие другие соли Hg^{2+} , а $\text{Hg}(\text{CN})_2$ — 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 Zn^{2+} бесцветны. Для комплексов Zn , Cd , Hg характерно координационное число 4 и тетраэдрическое расположение лигандов (хотя известны комплексы и с другими к. ч.;

у кадмия часто к. ч. = 6). Образование комплексов для Zn, Cd, Hg несколько менее характерно, чем для Cu, Ag, Au.

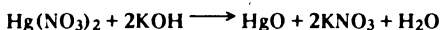
Металлическая ртуть и ее соединения очень ядовиты, причем при действиях малых концентраций ртуть накапливается в организме и тяжелые последствия могут проявиться не сразу. Давление насыщенного пара ртути при комнатной температуре составляет $\approx 0,1$ Па, поэтому возможно отравление парами ртути. Соединения кадмия ядовиты почти так же, как и соединения ртути, менее ядовиты соединения цинка.

5. Соединения. С водородом Zn, Cd, Hg химически не взаимодействуют. Гидриды ЭН_2 получают по реакции иодидов этих металлов с алюмогидридом лития в среде диэтилового эфира:



Гидриды ZnH_2 , CdH_2 и HgH_2 — твердые малоустойчивые вещества, температуры их разложения равны соответственно 90, —20 и —125 °С.

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 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и $\text{Cd}(\text{OH})_2$, карбонатов, нитратов и других солей кислородсодержащих кислот. При действии щелочей на растворы солей Hg^{+2} выделяется высокодисперсный желтый осадок HgO :

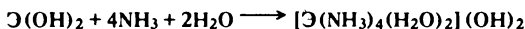


В аналогичных реакциях с солями цинка и кадмия получаются белые гидроксиды $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и $\text{Cd}(\text{OH})_2$. Оксид HgO немного растворим в воде (0,05% при 20 °С).

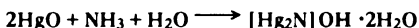
$\text{Zn}(\text{OH})_2$ — типичное амфотерное соединение; при взаимодействии со щелочами в растворах образует гидроксоцинкаты, например $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$, $\text{Ba}_2[\text{Zn}(\text{OH})_6]$, при сплавлении со щелочами — цинкаты M_2ZnO_2 . Вследствие того, что цинк стоит в ряду стандартных электродных потенциалов перед водородом и его гидроксид амфотерен, он вытесняет водород из растворов щелочей:



Амфотерные свойства гидроксида кадмия $\text{Cd}(\text{OH})_2$ выражены очень слабо, он лишь немного растворяется в сильно концентрированных растворах щелочей. В водном аммиаке $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и $\text{Cd}(\text{OH})_2$ растворяются с образованием аминокомплексов:

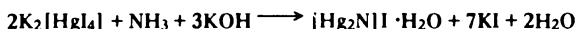


Иначе реагирует с аммиаком HgO , в этом случае образуется желтое мало растворимое соединение, называемое основанием Миллона:



Это соединение содержит ион $[\text{Hg}_2\text{N}]^+$, который можно рассматривать как ион NH_4^+ , в котором четыре атома Н заменены двумя атомами Hg. Молекулы воды расположены в пустотах кристаллической решетки $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{OH}$. Основание Миллона реагирует с кислотами, причем однозарядные анионы кислоты обычно занимают место иона OH^- и одной молекулы H_2O . Образующиеся соли имеют строение $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{X} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{NO}_3, \text{ClO}_4, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$ и др.). Соли основания Миллона получают также при действии NH_3 на растворы $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ 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 комплексной соли $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$:

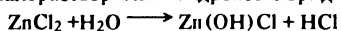


Галогениды ZnI_2 , CdI_2 , HgI_2 получают прямым синтезом, а также с по-

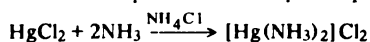
мощью других реакций, например при взаимодействии ЭО с НГ. Галогениды цинка (кроме ZnF_2) очень хорошо растворимы в воде (при 20°C в 100 г H_2O растворяется 204 г ZnCl_2 и 478 г ZnBr_2). Хлорид ртути(II), или сулема, HgCl_2 хорошо растворим в H_2O , из раствора выделяется без кристаллизационной воды; хлорид ртути(I), или каломель, Hg_2Cl_2 практически нерастворим. Сулема и каломель легко возгораются (на этом основана их очистка). В виде ярко-красного осадка HgI_2 выделяется при введении KI в раствор соли Hg^{+2} , при действии избытка KI образуется растворимый комплекс $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ (желтая окраска). Аналогичные комплексы образуют с Hg^{+2} ионы CN^- и SCN^- . 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.

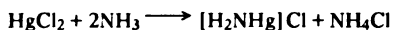
Безводные галогениды цинка кристаллизуются из водных растворов (ZnCl_2 при $t > 28^\circ\text{C}$). Расплавленный ZnCl_2 легко растворяет оксиды многих металлов и поэтому применяется в качестве флюса при пайке металлов. При гидролизе ZnCl_2 образуется малорастворимый гидроксохлорид $\text{Zn}(\text{OH})\text{Cl}$:



При действии раствора NH_3 на ZnCl_2 и CdCl_2 образуются аммиакаты $[\text{Э}(\text{NH}_3)_4]\text{Г}_2$. Иначе протекает реакция с HgCl_2 ; при наличии в растворе значительной концентрации NH_4Cl осаждается соединение, называемое «плавким белым преципитатом» (плавится с разложением при нагревании):



В отсутствие NH_4Cl образуется амидное соединение – «неплавкий белый преципитат»:



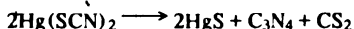
Сульфиды ZnS , CdS , HgS получают прямым синтезом или действием H_2S на растворы солей. Из них ZnS – белый, CdS в зависимости от условий получения имеет окраску от светло-желтой до ярко-оранжевой. При осаждении из растворов образуется черная форма HgS , при высокотемпературном синтезе – красная. Кристаллическая структура двух форм ZnS – вюрцитита 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 кислотах. 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:



С сульфидами щелочных металлов HgS образует желтые растворимые комплексы $\text{M}_2[\text{HgS}_2]$.

Своеобразная реакция происходит при нагревании тиоцианата ртути (белое нерастворимое вещество), при этом образуются нитрид углерода и сероуглерод:



При поджигании спрессованного осадка $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ образующийся сероуглерод CS_2 горит и выделяющаяся при этом теплота вызывает разложение следующих порций соли. Черный HgS и желтый C_3N_4 выделяются в виде очень объемистой рыхлой массы причудливой формы. Данный опыт носит название «фараоновы змеи».

Известно много других солей металлов подгруппы IIБ. Образующиеся при растворении металлических Zn и Cd в H_2SO_4 сульфаты $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$ часто применяют для получения других соединений этих метал-

лов. Для введения в реакции ионов Hg^{2+} и Hg_2^{2+} обычно используют хорошо растворимые нитраты $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

6. Применение. Цинк входит в состав ряда важных сплавов, в частности латуни. Цинком покрывают изделия из железа с целью защиты от коррозии (цинкование). Цинк — обычный материал для анодов в химических источниках тока.

Сульфид цинка применяют в качестве люминофора, это соединение используют также как пигмент в лаках и красках.

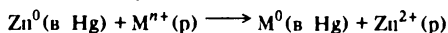
Широко используют кадмий-никелевые аккумуляторы. Кадмий входит в состав некоторых сплавов, в частности подшипниковых. Небольшая добавка Cd к меди увеличивает ее прочность, а электропроводность при этом изменяется мало. Кадмиевые покрытия металлов обеспечивают защиту от коррозии. Сульфид CdS и селенид CdSe (ярко-красный) — пигменты в лаках и красках. Кроме того, эти соединения и теллурид кадмия используют в полупроводниковых приборах.

Благодаря уникальным свойствам ртути она является незаменимым металлом в ряде важных отраслей техники и в научных исследованиях.

Ртуть используется при производстве щелочей и хлора (электролиз раствора NaCl с ртутным катодом).

Широко внедряются методы амальгамной металлургии — выделение и очистка металлов, а также получение сплавов с помощью амальгам. Этими методами получают Cd, Tl, Ga, In, PЗЭ, Pb, Zn, Sb и другие металлы. Разработано много вариантов амальгамных методов, отметим лишь некоторые.

Процесс извлечения металлов (Cd, In, Ag, Cu, и др.) цементацией амальгамой цинка из растворов, образующихся при гидрометаллургической переработке руд, может быть представлен схемой:



При выделении серебра и меди вместо амальгамы цинка часто используют амальгаму свинца, которая удобна тем, что свинец не вытесняет из растворов другие металлы, кроме указанных.

Выделившийся металл отделяют от ртути фильтрованием (если он мало растворим в ней), отгонкой ртути или электрохимическим методом (амальгама при этом служит анодом).

Для получения особо чистых металлов, в частности индия, применяют электролизеры с несколькими биполярными амальгамными электродами, размещенными в отдельных секциях (рис. 3.118).

При перемещении очищаемого металла из одной секции в другую (вследствие растворения в ртути и последующего перехода в водный раствор в виде In^{3+}) индий постепенно освобождается от примесей (на рис. 3.118 показаны две секции, но их может быть больше).

По окончании электролиза проводят вакуумную отгонку небольшой примеси Hg из очищенного металла, в результате получают индий со степенью чистоты 99,99999%.

Амальгамным методом получают сплавы тугоплавких металлов, которые трудно приготовить сплавлением компонентов. Для этого смешивают амальгамы

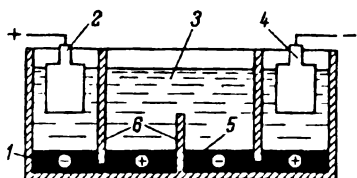


Рис. 3.118. Схема электролизера для очистки индия амальгамным методом:

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

соответствующих металлов и затем отгоняют ртуть.

Амальгаму натрия 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. $Zn(k)$ и $Cd(k)$ имеют искаженную реш. Mg , $d(Zn-Zn) = -266$ пм, $d(Cd-Cd) = 297$ пм.

$w = +1$

$Cd_2[AlCl_4]_2(k)$ – желтый, раств. 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. вюрцита, $d(Zn-O) = 195$ пм, т. пл. $1969^\circ C$ (под давлением), возг. при $1725^\circ C$ (с разл.); $Zn(OH)_2$ – ПР $\sim 10^{-11}$; $CdO(k)$ – реш. $NaCl$, $d(Cd-O) = 235$ пм; возг. при $700^\circ C$ (с разл. на Cd и O_2); $Cd(OH)_2$ – реш. CdI_2 , ПР $\sim 10^{-14}$.

Галогениды. ZnF_2 – т. пл. $875^\circ C$, т. кип. $1502^\circ C$, мало раств. в H_2O ; $ZnF_2 \cdot 4H_2O(k)$; $ZnCl_2$ – т. пл. $326^\circ C$ (β -форма) и $315^\circ C$ (α -форма), т. кип. $733^\circ C$; $ZnBr_2$ – т. пл. $394^\circ C$, ZnI_2 – т. пл. $446^\circ C$. В находящихся в газовой фазе молекулах ZnF_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. $1100^\circ C$, т. кип. $1758^\circ C$, мало раств. в H_2O ; $CdF_2 \cdot 2H_2O(k)$; $CdCl_2$ – т. пл. $568^\circ C$, т. кип. $980^\circ C$; $CdCl_2 \cdot nH_2O(k)$, $n = 1-4$; $CdBr_2$ – т. пл. $567^\circ C$, т. кип. $863^\circ C$; $CdBr_2 \cdot nH_2O(k)$, $n = 2$ и 4 ; CdI_2 (рис. 3.119) – т. пл. $390^\circ C$. В находящихся в газовой фазе молекулах CdF_2 $d(Cd-F) = 197$ пм, $d(Cd-Cl) = 221$ пм, $d(Cd-Br) = 237$ пм, $d(Cd-I) = 255$ пм.

Хорошо растворимые соли цинка. $Zn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O(k)$; $ZnSO_4(k)$ – разл. при $740^\circ C$; $ZnSO_4 \cdot 7H_2O(k)$; $ZnSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O(k)$; $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ – т. пл. $36^\circ C$; $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O(k)$ – разл. при $100^\circ C$.

Мало растворимые соли цинка. $ZnSO_3 \cdot 2H_2O(k)$; $Zn_3(PO_4)_2$ – т. пл. $1060^\circ C$; $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O(k)$; $Zn_2P_2O_7$ – т. пл. $1017^\circ C$; $Zn_3(PO_3)_2$ – т. пл. $872^\circ C$; $Zn_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O(k)$; $ZnCO_3(k)$ – разл. при $200^\circ C$; $ZnCO_3 \cdot xZn(OH)_2 \cdot yH_2O$ – выпадает в осадок при действии карбонатов на растворы солей Zn^{+2} ; $Zn\Gamma_2 \cdot nZn(OH)_2$, $\Gamma = Cl-I$, $n = 1$ и 4 , образуются при гидролизе солей Zn^{+2} ; $ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O(k)$ – ПР $\sim 10^{-9}$; $\alpha-ZnS$ (сфалерит) при $1020^\circ C$ пере-

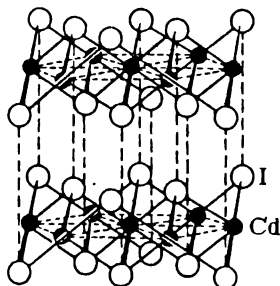


Рис. 3.119. Кристаллическая решетка CdI_2

ходит в β -ZnS (вюртцит), т. пл. 1900°C (под давлением), возг. при 1185°C ; ZnS(ам) — $11^\circ = 10^{-24}$; ZnSe(к) — желтый, возг. при 2000°C ; ZnTe — красный, т. пл. 1239°C , полупроводник.

Амид $\text{Zn}(\text{NH}_2)_2(\text{ам})$ — при 200°C разл. с образованием черного нитрида Zn_3N_2 . Фосфид Zn_3P_2 — т. пл. 420°C , т. кип. 1100°C . Карбид $\text{ZnC}_2(\text{к})$; указанные соединения при действии H_2O полностью гидролизуются.

Хорошо растворимые соли кадмия. $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{к})$; CdSO_4 — т. пл. 1000°C ; $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ — реш. содержит окт. $[\text{CdO}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$; $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ — т. пл. 350°C ; $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — т. пл. 59°C ; $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ — т. пл. 256°C ; $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{к})$.

Мало растворимые соли кадмия. $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ — т. пл. 1500°C ; $\text{CdCO}_3(\text{к})$ — разл. при 300°C ; $\text{CdCO}_3 \cdot x\text{Co}(\text{OH})_2$ — выпадает в осадок при действии карбонатов на растворы, содержащие Cd^{2+} ; $\text{Cd}(\text{CN})_2(\text{к})$ — разл. при 2000°C ; CdS , α -форма имеет реш. вюртцита, β -форма — сфалерита, т. пл. 1475°C (под давлением), полупроводник, $\text{ПР} = 10^{-27}$; CdSe — реш. вюртцита, полупроводник, т. пл. 1240°C (под давлением); CdTe — коричневый, т. пл. 1050°C , полупроводник.

Амид $\text{Cd}(\text{NH}_2)_2$ — при 120°C разл. с образованием черного нитрида Cd_3N_2 . Фосфиды $\text{Cd}_3\text{P}_2(\text{к})$ — серый; $\text{CdP}_2(\text{к})$ — оранжевый. Арсенид Cd_3As_2 — серый, т. пл. 721°C . Карбид $\text{CdC}_2(\text{к})$.

Комплексы. $\text{M}_2[\text{ZnCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{к})$, анион — тетр., $d(\text{Zn}-\text{Cl}) = 225$ пм; $\text{M}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4](\text{к})$, анион — тетр., $d(\text{Zn}-\text{C}) = 202$ пм; $K_n = 10^{-16}$; $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{SCN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, анион содержит тетр. группу $[\text{ZnN}_4]$; $\text{Na}[\text{Cd}(\text{OH})_4](\text{к})$; $\text{Ba}[\text{Cd}(\text{OH})_6](\text{к})$; $\text{K}_4[\text{Cd}(\text{S}_2\text{O}_3)_3](\text{к}) - K_n = 10^{-7}$; $\text{M}_2[\text{Cd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2](\text{к})$; $\text{M}_2[\text{CdCl}_4](\text{к})$ — в реш. находятся слои окт. с общими вершинами; $\text{M}_4[\text{CdCl}_6](\text{к})$ ($\text{M} = \text{NH}_4$, $\text{K}-\text{Cs}$) — анион окт., $d(\text{Cd}-\text{Cl}) = 253$ пм; $\text{M}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4](\text{к}) - K_n = 10^{-18}$.

Кадматы. $\text{K}_2\text{CdO}_2(\text{к})$ — в реш. находятся цепи тетр. $[\text{CdO}_4/2]$, $d(\text{Cd}-\text{O}) = 223$ пм; $\text{BaCdO}_2(\text{к})$ — желтый.

Ртуть

$w = 0$

Hg (рис. 3.120) — к. ч. = 6, $d(\text{Hg}-\text{Hg}) = 300$ пм.

$w = +1$

Галогениды. Hg_2F_2 — желтый, т. пл. 570°C , при действии H_2O образуются Hg^0 , HgO и HF ; Hg_2Cl_2 — т. пл. 400°C (с разл.), $\text{ПР} = 10^{-18}$; $\text{Hg}_2\text{Br}_2(\text{к})$ — возг. при 340°C , $\text{ПР} = 10^{-23}$. В реш. Hg_2I_2 содержатся линейные молекулы $\text{I}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{I}$, $d(\text{Hg}-\text{Hg}) = 249-269$ пм.

Мало растворимые соли ртути (I). $\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{к})$ — $\text{ПР} = 10^{-7}$, медленно гидролизуетсся с образованием нерастворимого $\text{Hg}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Hg}_2(\text{OH})_2$; $\text{Hg}_2\text{CrO}_4(\text{к})$ — красный; $\text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{к})$.

$w = +2$

$\text{HgO}(\text{к})$ — в реш. находятся плоские зигзагообразные цепи $-\text{O}-\text{Hg}-\text{O}-\text{Hg}-$, $d(\text{Hg}-\text{O}) = 203$ пм, $\angle\text{OHgO} = 179^\circ$, $\angle\text{HgOHg} = 109^\circ$; при нагревании возг., разл. при 400°C .

Галогениды. $\text{HgF}_2 - d(\text{Hg}-\text{F}) = 243$ пм; т. пл. 645°C , т. кип. 650°C ; $\text{HgF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{к})$; $\text{HgCl}_2 - d(\text{Hg}-\text{Cl}) = 225$ пм; т. пл. 280°C , т. кип. 304°C ; $\text{HgBr}_2 - d(\text{Hg}-\text{Br}) = 248$ пм; т. пл. 238°C , т. кип. 322°C ; $\text{HgI}_2(\text{к})$ — при 131°C красная тетрагональная форма HgI_2 превращается в желтую ромбическую с т. пл. 259°C , т. кип. 354°C , $d(\text{I}-\text{I}) = 257$ пм, $\text{ПР} = 10^{-12}$. В находящихся в газовой фазе молекулах HgI_2 $d(\text{Hg}-\text{Cl}) = 229$ пм, $d(\text{Hg}-\text{Br}) = 241$ пм. HgF_2 имеет реш. CaF_2 . В реш. HgI_2 $[\text{I}-\text{Cl}$, Br , I (желтая форма HgI_2)] находятся линейные молекулы, в реш. HgI_2 (красная форма) — слои тетр. $[\text{HgI}_4/2]$.

Хорошо растворимые соли ртути (II). $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2(\text{к})$;

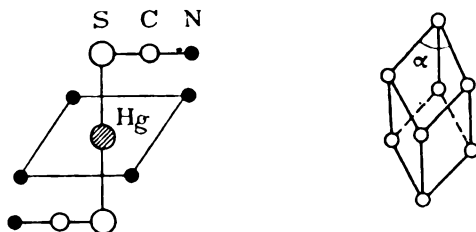


Рис. 3.120. Элементарная ячейка кристаллической решетки ртути ($\alpha = 70^\circ 32'$).

Рис. 3.121. Фрагмент структуры $\text{Hg}(\text{SCN})_2(\kappa)$

$\text{HgSO}_4(\kappa)$ – бесцветный, при нагревании приобретает желтую окраску, а затем красную, при 500°C разл. на Hg , SO_2 и O_2 ; $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}(\kappa)$; $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\kappa)$ – разл. при 180°C ; $\text{Hg}(\text{CN})_2(\kappa)$.

Мало растворимые соли ртути (II). $\text{HgSO}_3(\kappa)$; $\text{HgCrO}_4(\kappa)$ – красный; $\text{Hg}_3(\text{PO}_4)_2(\kappa)$; $\text{Hg}(\text{SCN})_2(\kappa)$ – в реш. находятся искаженные окт. (рис. 3.121), разл. при 165°C , $\text{HgS}(\kappa)$ – реш. сфалерита, $d(\text{Hg-S}) = 253$ пм; т. пл. 820°C (под давлением); при 344°C HgS превращается в красную форму (киноварь), которая возг. при 559°C , реш. – искаженная структура NaCl , $d(\text{Hg-S}) = 252$ пм; HgSe – черный, т. пл. 799°C ; HgTe – черный, т. пл. 667°C ; $\text{Hg}(\text{IO}_3)_2(\kappa)$, желтый.

Комплексы и их константы нестойкости $K_{\text{н}}$. $\text{M}_2[\text{HgCl}_4](\kappa)$, 10^{-15} ; $\text{M}_2[\text{HgBr}_4](\kappa)$, 10^{-22} ; $\text{M}_2[\text{HgI}_4](\kappa)$ – желтые, 10^{-30} ; $\text{M}_2[\text{Hg}(\text{CN})_4](\kappa)$, 10^{-41} ; $\text{M}_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$, 10^{-22} .

ГЛАВА 9

ХИМИЯ f-ЭЛЕМЕНТОВ

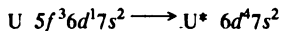
Два последних ряда периодической системы элементов составляют *f*-элементы. В элементарном состоянии все они металлы; лантаноиды обозначают обычно общим символом Лп.

Многие особенности, характерные для *d*-элементов, присущи также *f*-элементам, которые более похожи на *d*-элементы, чем на *s*- и *p*-элементы. К *f*-элементам относятся лантаноиды и актиноиды, в атомах которых заполняются соответственно 4*f*- и 5*f*-оболочки. Лантаноиды очень сходны по химическим свойствам. Близость свойств соединений лантаноидов обусловлена тем, что застройка внутренней 4*f*-оболочки атомов мало сказывается на состоянии валентных электронов. В образовании химической связи 4*f*-электроны лантаноидов обычно не принимают участия.

В атомах актиноидов 5*f*-электроны являются «более внешними», чем 4*f*-электроны в атомах лантаноидов, их энергии сопоставимы с энергиями 6*d*-электронов. Поэтому 5*f*-электроны атомов актиноидов могут участвовать в образовании химических связей (наряду с 6*d*- и 7*s*-электронами). Отсюда значительное отличие актиноидов друг от друга и проявление ими высоких степеней окисления (до +7).

Близость энергий 5*f*- и 6*d*-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: $U\ 5f^3 6d^1 7s^2$, $W\ 4f^{14} 5d^4 6s^2$, однако при сравнительно небольшом энергетическом воздействии на атом урана f -электроны переходят на $6d$ -уровень в возбужденном состоянии и уран становится аналогом вольфрама



Поэтому свойства урана во многом похожи на свойства вольфрама.

С ростом порядкового номера f -элемента связь $5f$ -электрона с ядром упрочняется, поэтому при переходе от первых актиноидов к последним степень окисления +3, отвечающая отделению только $6d$ - и $7s^2$ -электронов, становится все более характерной.

9.1. ЛАНТАНОИДЫ

1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения. Для лантаноидов характерна одна степень окисления +3. В этой закономерности имеется два важных исключения: кроме Ce^{+3} устойчиво состояние Ce^{+4} (конфигурация атома благородного газа), для Eu и Yb более характерна степень окисления +2 (конфигурации f^7 и f^{14}), хотя известно много веществ, содержащих Eu^{+3} и Yb^{+3} . Из соединений лантаноидов наиболее применимы 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 РЗЭ (в виде Ξ^{+3}), эти элементы сопутствуют (в виде Ξ^{+2}) Ca , Sr , Ba . Суммарное содержание РЗЭ в земной коре составляет 0,016%, т. е. больше, чем таких важных металлов, как медь и цинк. Наиболее распространены Ce ($4,5 \cdot 10^{-3}\%$), Nd ($3,7 \cdot 10^{-3}\%$), Gd ($8 \cdot 10^{-4}\%$), наиболее редкие — Ho ($1,7 \cdot 10^{-4}\%$), Tm ($2,7 \cdot 10^{-5}\%$), Lu ($8 \cdot 10^{-5}\%$).

Прометий Pm в природе не встречается. Это радиоактивный элемент, его изотопы получены искусственно с помощью ядерных реакций. В добываемой из природных источников смеси РЗЭ около 90% составляют La , Ce , Pr , Nd .

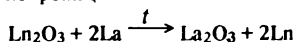
3. Получение. Как указано в разд. 8.1, основными источниками РЗЭ являются минералы монацит, фосфориты и апатиты. Выделению РЗЭ предшествует обогащение руды. Для попутного извлечения соединений РЗЭ из фосфатного сырья, идущего на получение удобрений, применяют различные методы, в том числе экстракцию.

Значительные трудности представляет разделение смеси соединений РЗЭ. Эти элементы всегда встречаются вместе и их соединения очень похожи по свойствам. Один из ранее применяемых методов их разделения — дробная кристаллизация, основанная на различии в растворимости. Этот метод трудоемок. Чтобы получить чистые препараты, приходится проводить тысячи операций по выделению кристаллов. Более эффективный метод разделения соединений РЗЭ — ионный обмен (раствор солей РЗЭ пропускают через колонну, заполненную катионообменной смолой в виде гранул). Данный метод основан на неодинаковой способности ионов РЗЭ к комплексообразованию, что связано с различием их ионных радиусов, уменьшающихся при переходе от La к Lu вследствие лантаноидного сжатия. С уменьшением ионных радиусов возрастает прочность комплексов Ξ^{+3} с H_2O , поэтому смола хуже адсорбирует находящиеся в водном растворе гидратированные ионы тяжелых лантаноидов. Степень разделения можно повысить добавлением в раствор комплексообразователей. Для разделения РЗЭ используют также экстракцию.

Наиболее легко выделяется из смеси РЗЭ церий. 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 получают металлотермическим восста-

новлением LnF_3 или LnCl_3 . В качестве восстановителя применяют магний или кальций. Взаимодействие LnF_3 с Ca происходит более интенсивно и полно, чем с Mg (при действии последнего образуется сплав Mg-Ln). Однако Mg более летуч, чем Ca, и его можно удалить путем сильного нагревания в вакууме. Для получения легких лантаноидов (La-Gd) проводят восстановление LnCl_3 , тяжелые лантаноиды получают из LnF_3 (так как LnCl_3 этих элементов летучи). Исключение составляют Sm и Eu, Yb. При восстановлении трихлоридов этих металлов образуется не металл, а низший галогенид LnCl_2 . Эти металлы можно получить по реакции:



Лантаноиды получают также электролизом расплавов LnCl_3 с добавками NaCl, KCl или CaCl_2 . Так удобно получать только легкоплавкие лантаноиды. Все Ln можно получать электролизом расплавов с жидким катодом из цинка или кадмия. Из полученного сплава легколетучие Zn или Cd удаляют отгонкой в вакууме.

4. Свойства. Лантаноиды – серебристо-белые металлы, на воздухе быстро тускнеют, покрываясь пленкой $\text{Э}_2\text{O}_3$; церий 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 $\varphi^\circ(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,36$ В. Поэтому лантаноиды активно вытесняют водород из воды и растворов кислот.

Строение внешних электронных оболочек атомов большинства Ln $4f^n6s^2$. Таким образом, у этих элементов 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. Конфигурации f^7 и f^{14} у пар элементов соответственно Eu, Gd и Yb, Lu, отвечающих укомплектованию 4f-оболочки электронами наполовину и полностью, обеспечивает устойчивость атомных структур.

РЗЭ иногда подразделяют на две подгруппы: цериевую (La-Eu) и иттриевую (Y, Gd-Lu). Эти группы характеризуют также терминami «легкие» и «тяжелые» лантаноиды. У элементов цериевой подгруппы более выражены металлические свойства.

В виде мелких частиц Ln пирофорны (из сплава Fe + 30% Ce изготавливают «кремни» зажигалок). Они активно взаимодействуют с кислородом, азотом и многими другими элементарными веществами. Значения ΔG_f° оксидов и галогенидов лантаноидов весьма велики, поэтому при сильном нагревании Ln вытесняют большинство металлов из их соединений с кислородом и галогенами.

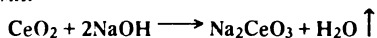
В водных растворах устойчивы ионы Ln^{3+} , а для церия, европия и иттербия устойчивы также состояния Ce^{4+} , Eu^{2+} , Yb^{2+} . Ионы Ce^{4+} образуются при окислении, Ce^{3+} сильными окислителями, Eu^{2+} , Yb^{2+} – при восстановлении Eu^{3+} , Yb^{3+} цинком в кислом растворе. Степень окисления +2 у Eu наиболее устойчивая. Стабильность иона Ce^{4+} обусловлена тем, что он имеет конфигурацию атома ксенона, а Eu^{2+} и Yb^{2+} – соответственно $4f^7$ и $4f^{14}$.

Таблица 3.15. Некоторые свойства лантаноидов

Элемент	Т.пл., °C	Т.кип., °C	ρ_{20} , г/см ³	Элемент	Т.пл., °C	Т.кип., °C	ρ_{20} , г/см ³
Ce	804	3450	6,78	Tb	1450	3227	8,27
Pr	932	3510	6,77	Dy	1407	2335	8,54
Nd	1024	3030	7,01	Ho	1409	2587	8,78
Pm	1170	3000	7,26	Er	1522	2857	9,05
Sm	1072	1800	7,54	Tm	1545	1947	9,32
Eu	826	1440	5,25	Yb	821	1211	6,96
Gd	1312	3280	7,90	Lu	1663	3412	9,84

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 $\text{Э}(\text{OH})_3$ практически неамфотерны, их основные свойства постепенно ослабевают при переходе от $\text{Ce}(\text{OH})_3$ к $\text{Lu}(\text{OH})_3$ (в связи с уменьшением ионного радиуса). Гидроксид $\text{Ce}(\text{OH})_4$ — более слабое основание, чем $\text{Ce}(\text{OH})_3$, и он слабо амфотерен; цераты M_2CeO_3 получают сплавлением CeO_2 со щелочами:



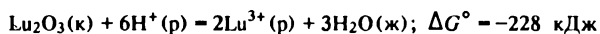
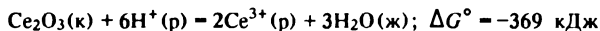
Гидроксиды $\text{Eu}(\text{OH})_2$ и $\text{Yb}(\text{OH})_2$ — сильные основания, они заметно растворимы в воде; $\text{Eu}(\text{OH})_2$ — более сильное основание и лучше растворимо в H_2O , чем $\text{Yb}(\text{OH})_2$.

5. Соединения. Лантаноиды взаимодействуют с водородом, образуя гидриды LnH_2 и фазы с большим содержанием водорода, по составу приближающиеся к LnH_3 . Гидриды LnH_2 имеют структуру CaF_2 и они металлоподобны; реагируют с водой (подобно Ln).

При нагревании лантаноиды легко соединяются с азотом, давая солеподобные нитриды LnN , которые реагируют с H_2O с образованием $\text{Ln}(\text{OH})_3$ и NH_3 .

Получающиеся при высокой температуре карбиды LnC_2 и Ln_2C_3 также солеподобны. При взаимодействии LnC_2 с H_2O образуется ацетилен 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 тугоплавкие основные оксиды, реагируют с кислотами, образуя соли. Интенсивность взаимодействия уменьшается при переходе от Ce_2O_3 к Lu_2O_3 :



Оксиды Ln_2O_3 тяжелых лантаноидов с водой практически не реагируют.

Ионы Ln^{3+} в водном растворе образуют гидратные комплексы $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$, $n \approx 8$. 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+} — коричневатно-желтый, Er^{3+} — розовый, Tm^{3+} — бледно-зеленый, Yb^{3+} , Lu^{3+} — бесцветные. Ион $\text{Ce}^{4+}(\text{p})$ имеет ярко-желтую окраску.

Соли Ln^{3+} почти не гидролизуются, поскольку $\text{Ln}(\text{OH})_3$ — 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 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, получаемый растворением CeO_2 в H_2SO_4 . Из водного раствора при комнатной температуре выделяется кристаллогидрат $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Сульфат церия(IV) — сильный окислитель, $\varphi^\circ(\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}) = 1,61 \text{ В}$; в водном растворе он восстанавливается до Ce^{3+} . Эту реакцию используют в аналитической химии [церометрия — титрование восстановителей раствором $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$].

6. Применение. Лантаноиды применяют как добавки к сплавам. Введение церия в сталь значительно улучшает ее свойства, так как этот металл связывает растворенную в стали серу и выводит ее в шлак. Из стали, содержащей 6% Ce , изготавливают хирургические инструменты. Магниево-сплав, содержащие лантаноиды, отличаются прочностью (конструкционный материал для деталей самолетов и ракет).

Оксиды Ln_2O_3 , CeO_2 используют как катализаторы и промоторы для катализаторов. Лантаноиды входят в состав многих лазерных материалов, в част-

ности широко применяют лазеры из стекла, содержащего Nd. Пропитка солями лантаноидов углей дуговых ламп для киносъемок сильно увеличивает яркость света.

Дополнение

$w = +2$

Оксиды. SmO, EuO, YbO – реш. NaCl, $d(\text{Sm-O}) = 249$ пм, $d(\text{Eu-O}) = 257$ пм, $d(\text{Yb-O}) = 243$ пм; EuO – красный, т. пл. 1700°C , медленно восстанавливает H_2O до H_2 .

Сульфаты. LnSO_4 мало раств. в H_2O ; SmSO_4 – оранжевый, EuSO_4 – бесцветный, изоморфен BaSO_4 , $\text{IP} = 10^{-10}$; YbSO_4 – желто-зеленый; LnSO_4 – медленно восстанавливают H_2O до H_2 .

$w = +3$

Оксиды и гидроксиды. Ln_2O_3 – т. пл. $\approx 2000^\circ\text{C}$, т. кип. $\approx 4300^\circ\text{C}$, цвет аналогичен окраске $\text{Ln}^{3+}(\text{p})$; $\text{Ln}(\text{OH})_3$ – студенистые осадки, цвет соответствует окраске $\text{Ln}^{3+}(\text{p})$. Для $\text{La}(\text{OH})_3$ и $\text{Lu}(\text{OH})_3$ IP соответственно равно 10^{-19} и 10^{-24} .

Галогениды. LnF_3 – т. пл. $1430\text{--}1320^\circ\text{C}$, т. кип. $2330\text{--}2230^\circ\text{C}$, мало раств. в H_2O ; LnCl_3 – т. пл. $862\text{--}591^\circ\text{C}$; LnBr_3 – т. пл. $786\text{--}667^\circ\text{C}$, т. кип. $1580\text{--}1410^\circ\text{C}$; LnI_3 – т. пл. $761\text{--}1048^\circ\text{C}$, т. кип. $1405\text{--}1210^\circ\text{C}$, LnF_3 образуют, различные кристаллогидраты.

$w = +4$

Оксиды. CeO_2 – белый, при нагревании становится желтым, реш. CaF_2 , т. пл. 2700°C (под давлением); $\text{PrO}_2(\text{к})$ – темно-коричневый, разл. при 400°C ; $\text{CeO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ – желто-коричневый студенистый осадок, $\text{IP} = 10^{-50}$.

Фториды. $\text{CeF}_4(\text{к})$ – бесцветный, мало раств. в H_2O , разл. при 390°C ; $\text{PrF}_4(\text{к})$ – бесцветный, разл. при 90°C ; $\text{TbF}_4(\text{к})$ – желтый, разл. при 180°C ; LnF_4 реагируют с H_2O при нагревании с образованием LnF_3 , HF и O_2 .

Соли церия(IV). $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2(\text{к})$ – желтый, разл. при 550°C , раств. в H_2O ; $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ ($n = 12, 8, 4$) – оранжевые; $\text{Ce}(\text{OH})(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ – красный; $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_2$ – красный осадок; $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{к})$ – красный.

Комплексы церия(IV). $\text{K}_4[\text{Ce}(\text{SO}_4)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ – оранжевый, мало раств. в H_2O ; $\text{M}_2^{+}[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6](\text{к})$ – красные; $\text{Na}_6[\text{Ce}(\text{CO}_3)_5 \cdot 12\text{H}_2\text{O}(\text{к})]$ – желтый; к. ч. $(\text{Ce}^{+4}) = 10$, все лиганды CO_3^{2-} бидентатны.

9.2. АКТИНОИДЫ

Наибольший вклад в синтез заурановых элементов внесен двумя большими группами исследователей, работающими под руководством Г. Сиборга (г. Беркли, Калифорния, США) и под руководством акад. Г. Н. Флерова (г. Дубна).

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.

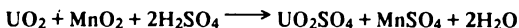
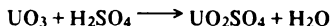
1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения. Для тория и плутония характерна степень окисления +4 $[\text{ThO}_2, \text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}, \text{PuO}_2, \text{PuF}_4]$, для урана +4 (UO_2, UF_4) и +6 $[\text{UO}_3, \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}, \text{UF}_6, \text{Na}_2\text{UO}_4, \text{K}_2\text{UO}_4, \text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7, \text{K}_2\text{U}_2\text{O}_3]$; важным соединением является также U_3O_8 .

2. Природные ресурсы. Торий, протактиний и уран встречаются в природе

(Ра в очень малых количествах). Остальные актиноиды были получены искусственно с помощью различных ядерных превращений*.

Содержание в земной коре составляет U $2,5 \cdot 10^{-4}\%$, Th $8 \cdot 10^{-4}\%$. Уран — очень рассеянный элемент, в частности он всегда содержится в гранитах (≈ 4 г на 1 т). Иногда встречаются месторождения соединений урана в виде минералов уранинита $(\text{UO}_2)_k(\text{UO}_3)_l(\text{PbO})_m$ и клевеита $(\text{U}, \text{PЗЭ}, \text{ThO}_2)_k(\text{UO}_3)_l(\text{PbO})_m$. 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 :



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 обработки руды используют также разбавленную HNO_3 . В этом случае получают нитрат уранила $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$. При термическом его разложении образуется смесь оксидов UO_2 и U_3O_8 , восстановлением которых водородом получают чистый оксид UO_2 . Этот оксид используют непосредственно в ядерных реакторах или перерабатывают в металлический уран и другие соединения.

Металлический уран выделяют металлотермическим восстановлением UF_4 (фторид получают действием HF на UO_2 при 500°C). В качестве восстановителя применяют Ca или Mg:

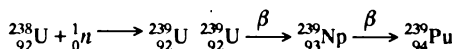


Процесс ведут в футерованных стальных сосудах. Реакция с кальцием весьма экзотермична и в результате образуются расплавленный уран (внизу сосуда) и жидкий фторид кальция. После охлаждения получается слиток металлического урана (массой 100 кг и более). Реакция с магнием идет труднее, выделяющейся теплоты недостаточно для расплавления U и MgF_2 , поэтому или предварительно нагревают смесь до $\approx 700^\circ\text{C}$, 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 кальций удаляется при нагревании урана в вакууме.

Уран можно получать также электролизом расплава $\text{K}[\text{UF}_5] + \text{CaCl}_2 + \text{NaCl}$. Вместо $\text{K}[\text{UF}_5]$ можно использовать UF_4 . В настоящее время этот способ в промышленности не применяется.

Аналогично получают металлический торий. При восстановлении ThF_4 кальцием металл выделяется в виде губчатой массы. Проводят также электролиз расплавов, содержащих ThF_4 или $\text{K}[\text{ThF}_5]$ и хлориды щелочных металлов. Процесс ведут при $750\text{--}800^\circ\text{C}$. Глубокую очистку тория осуществляют иодидным методом (см. разд. 8.2).

Плутоний образуется в ядерных реакторах из $^{238}_{92}\text{U}$ при захвате им нейтронов:



Плутоний извлекают из отработавшего в реакторе урана.

4. Свойства. Торий, уран и плутоний — серебристо-белые твердые металлы, на воздухе быстро покрываются темной пленкой из оксидов и нитридов. Некоторые их физические свойства указаны в табл. 3.16. Данные эле-

* Некоторые заурановые элементы, в частности Pu, образуются в ничтожных количествах в урановых рудах вследствие протекающих в природе ядерных процессов.

Таблица 3.16. Некоторые свойства тория, урана и плутония

Элемент	Т.пл., °С	Т.кип., °С	ρ , г/см ³
Th	1750	4200	11,72
U	1134	4200	19,04
Pu	640	3350	19,8

менты радиоактивны, периоды полураспада для $^{232}_{90}\text{Th}$, $^{238}_{92}\text{U}$ и $^{239}_{94}\text{Pu}$ составляют соответственно $1,40 \cdot 10^{10}$, $4,5 \cdot 10^9$ и 24 400 лет.

Строение внешних электронных оболочек атомов: Th $6d^2 7s^2$, U $5f^3 6d^1 7s^2$, Pu $5f^6 7s^2$. Таким образом, в атоме Pu происходит «провал» d -электрона на $5f$ -оболочку.

Торий, являющийся аналогом церия, 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, 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, наиболее распространены соединения Pu^{4+} .

Гидроксид $\text{Th}(\text{OH})_4$ является довольно сильным основанием и неамфотерен (гидроксиды всех ранее рассмотренных Э^{4+} — кислотные или амфотерные). Это обусловлено тем, что ион Th^{4+} имеет строение, присущее благородным газам, а также обусловлено его большим радиусом. Поэтому соли четырехвалентного тория мало гидролизуются.

В водных растворах U^{6+} образует катион уранила UO_2^{2+} . Известны многие соли уранила, в частности хорошо растворимые в воде нитрат $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и сульфат $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$. Гидроксид уранила $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ амфотерен: реагируя с кислотами, образует соли уранила, а при сплавлении со щелочами дает уранаты M_2UO_4 (в водных растворах получают диуранаты $\text{M}_2\text{U}_2\text{O}_7$).

5. Соединения. В высокодисперсном состоянии Th, U и Pu активно поглощают водород, образуя нестехиометрические металлоподобные соединения, состав которых приближается к ЭH_3 . Термическое разложение ЭH_3 можно использовать для получения особо чистого водорода.

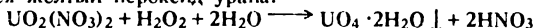
При нагревании в присутствии кислорода эти металлы образуют оксиды: бесцветный ThO_2 , темно-коричневый UO_2 , желто-коричневый PuO_2 . Это тугоплавкие соединения, особенно ThO_2 (т. пл. 3220 °С). При более сильном нагревании (до красного каления) уран образует темно-зеленый оксид U_3O_8 ; формулу этого соединения можно записать $\text{U}_2^{+5}\text{U}^{+6}\text{O}_8$. Рассматриваемые металлы реагируют с кислотами, образуя соли Э^{4+} .

При действии на уран избытка фтора образуется гексафторид UF_6 — бесцветное, легко возгорающееся кристаллическое вещество (давление его пара 101 кПа при 56,5 °С). Это единственное соединение урана, существующее в газообразном состоянии при низкой температуре. Данное обстоятельство имеет большое практическое значение, поскольку разделение изотопов $^{235}_{92}\text{U}$ и $^{238}_{92}\text{U}$ (с целью получения атомной энергии) осуществляют с помощью процессов, протекающих в газовой фазе (центрифугирование, газовая диффузия). 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 легко растворимый в воде тетрахлорид UCl_4 . При избытке хлора получается UCl_5 , легко диспропорционирующий на UCl_4 и UCl_6 .

При нагревании уран активно взаимодействует с азотом, серой и другими элементарными веществами.

Соединения U^{4+} в подкисленных водных растворах легко окисляются с образованием ярко-желтых солей уранила. Гидроксид уранила при нагревании разлагается, образуя оксид UO_3 . При действии H_2O_2 на раствор нитрата уранила образуется желтый пероксид урана:



Для реакций с участием $\text{Th}^{4+}(\text{p})$ используют нитрат $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — 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. Оксид тория ThO_2 — наиболее огнеупорный из устойчивых на воздухе материалов. Это соединение используют также в качестве катализатора. Уран и плутоний являются ядерным горючим. В тепловыделяющие элементы (ТВЭЛы) атомных реакторов обычно помещают UO_2 , реже — другие соединения или металлический уран.

Дополнение

Наиболее долгоживущие изотопы заурановых элементов (в скобках указан период полураспада): $^{237}_{93}\text{Np}$ ($2,14 \cdot 10^6$ лет); $^{244}_{94}\text{Pu}$ ($8,2 \cdot 10^7$ лет); $^{243}_{95}\text{Am}$ (7370 лет); $^{247}_{96}\text{Cm}$ ($1,58 \cdot 10^7$ лет); $^{247}_{97}\text{Bk}$ ($1,4 \cdot 10^3$ лет); $^{251}_{98}\text{Cf}$ ($9,0 \cdot 10^2$ лет); $^{252}_{99}\text{Es}$ (472 дня); $^{257}_{100}\text{Fm}$ (100,5 дня); $^{258}_{101}\text{Md}$ (55 дней); $^{259}_{102}\text{No}$ (58 мин); $^{260}_{103}\text{Lr}$ (3 мин).

w = +3

Галогениды. UF_3 — фиолетовый, т. пл. 1495°C , т. кип. 2300°C ; UCl_3 — зеленый, т. пл. 842°C , т. кип. 1780°C ; UBr_3 — красный, т. пл. 752°C ; UI_3 — черный, т. пл. 680°C , т. кип. 1750°C .

w = +4

Оксиды и гидроксиды. UO_2 — реш. CaF_2 , $d(\text{U}-\text{O}) = 237$ пм; т. пл. 2880°C ; $\text{U}(\text{OH})_4$ — светло-зеленый порошок, $\text{PP} = 10^{-52}$; ThO_2 — реш. CaF_2 , т. пл. 3220°C , т. кип. 4400°C ; $\text{Th}(\text{OH})_4$ — студенистый осадок, $\text{PP} = 10^{-35}$.

Уранаты(IV). $\text{M}^{+2}\text{UO}_3(\text{k})$ ($\text{M} = \text{Ca}-\text{Ba}$) — темно-коричневые.

Галогениды. UF_4 — зеленый, т. пл. 1063°C , т. кип. 1450°C , $\text{PP} = 10^{-22}$; $\text{UF}_4 \cdot 2,5(\text{H}_2\text{O})(\text{k})$; UCl_4 — зеленый, т. пл. 589°C , т. кип. 792°C ; UBr_4 — коричневый, т. пл. 519°C , т. кип. 766°C ; $\text{UI}_4(\text{k})$ — черный, разл. при 520°C ; ThF_4 — т. пл. 1100°C , т. кип. 1680°C , $\text{PP} = 10^{-26}$; ThCl_4 — т. пл. 770°C , т. кип. 922°C ; ThBr_4 — т. пл. 678°C , т. кип. 880°C ; ThI_4 — желтый, т. пл. 566°C , т. кип. 837°C .

Соли урана(IV). $\text{U}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}(\text{k})$ ($n = 4$ и 8) — зеленый. $\text{U}(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{k})$ — зеленый. Сэндвич $\text{U}(\text{C}_5\text{H}_5)_4(\text{k})$ — красный, разл. при 250°C .

Соли тория(IV). $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}(\text{k})$, $\text{ThO}(\text{CO}_3) \cdot 8\text{H}_2\text{O}(\text{k})$, мало раств. в H_2O ; $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, мало раств. в H_2O .

w = +5

U_3O_8 — разл. при 1450°C , 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°C (α -форма), т. кип. 530°C , мало раств. в H_2O ; UCl_5 — красно-коричневый, т. пл. 320°C ; $\text{UBr}_5(\text{k})$ — темно-коричневый, при 80°C разл. на UBr_4 и Br_2 .

Уранаты(V). $\text{LiUO}_3(\text{k})$ — фиолетовый; $\text{Li}_3\text{UO}_4(\text{k})$ — желтый; $\text{Li}_7\text{UO}_6(\text{k})$ — зеленый.

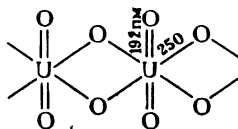
w = +6

Оксиды. $\text{UO}_3(\text{k})$ — оранжевый; $\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{k})$ — желтый, $\text{PP} = 10^{-22}$.

Уранаты(VI). $n\text{M}_2\text{O} \cdot m\text{UO}_3(\text{k})$ ($n = 1-2$; $m = 1-6$) — желтые, оранжевые или красные, мало раств. в H_2O , в реш. MgUO_4 содержатся фрагменты, показанные на рис. 3.122.

Пероксоуранаты(k), красные; $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{O}_2)_3] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_4\text{UO}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Рис. 3.122. Фрагмент структуры $\text{MgUO}_4(\kappa)$



Соли уранила(κ), желтые; $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — т. пл. 60°C ; $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — т. пл. 185°C ; UO_2CO_3 — разл. при 500°C , мало раств. в H_2O ; $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — мало раств. в H_2O ; UO_2Cl_2 — т. пл. 578°C ; $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Галогениды. UF_6 — т. пл. 64°C (под давлением), возг. при 57°C , молекула — искаженный окт., $d(\text{U}-\text{F}) = 198$ пм; UCl_6 — темно-зеленый, т. пл. 177°C , реш. представляет собой искаженную гексагональную плотнейшую упаковку атомов Cl, в окт. пустотах которой находятся атомы U, $d(\text{U}-\text{Cl}) = 241\text{--}251$ пм.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Авогадро

постоянная 8 сл.
число 8

Аддукты 301

Азеотропная смесь 409

Азидоводород 403 сл.

Азидоводородная кислота 404

Азиды 186, 404

Азот 252 сл., 395–412

атом 31 сл., 35, 46, 47, 87,
89, 397

галогениды 94 сл., 399

молекула 62, 112 сл., 397

оксиды 76, 102, 104, 113, 115,
180, 293, 395, 404–408

Азотистая кислота 217, 408

Азотистоводородная кислота 404

Азотистый ангидрид 407

Азотная кислота 76, 104 сл., 217,
300, 409

Азотноватистая кислота 58, 427

Азотный ангидрид 407

Активатор 239

Активность 269

Актиний 52, 482–484

Актиноиды 41, 573–577

Аллотеллуровая кислота 452

Алмаз 158, 180, 348, 365 сл.

Алюминаты 354

Алюминий 35, 50, 350–356, 360

галогениды 181, 352, 354, 355,
362, 459

гидрид 117, 353, 455

гидридоборат 345, 360

гидроксид 181, 192, 353

карбид 352, 354, 391

комплексы 352

нитрат 362, 428

нитрид 352, 354, 427

оксид 180, 352, 353, 356

перхлорат 362

сульфат 355, 362

сульфид 354, 362

фосфид 428

Алюмосиликаты 317, 328, 350, 380

Алюмотермия 355

Амальгамная металлургия 566

Амальгамы 563

Америций 52, 576

Амидосульфоновая кислота 450

Амидоугольная кислота 370

Амиды 290 сл., 399, 427

Аммиак 182, 395, 397–401, 456, 564

жидкий 289–292, 297, 298 сл.,
398

молекула 74–76, 90 сл., 94

Аммоний(ия) 103, 289

галогениды 182, 401, 459

гидрат 267, 270, 399

карбамат 370

- Аммоний(ия) 103, 289
 карбонат 392
 нитрат 411
 соли 395, 401
 тетраметаванадат 503
 тиованадат 507
 тиоцианат 373, 393
 хроматы 521
 цианат 393
 Аммонолиз 292, 305
 Амфолиты 298
 Анализ
 рентгеноструктурный 152 сл.
 спектральный 10 сл.
 титриметрический 302 сл.
 физико-химический 305 сл.
 Ангидриды 432
 Ангидрон 468
 Анизотропия 146
 Антидетонаторы 245
 Антимонаты 430
 Антимониды 426
 Аргентаты 559
 Аргон 35, 51, 471 сл., 474 сл.
Аррениуса уравнение 235
 Арсенаты 425, 430
 Арсениды 426
 Арсениты 424, 430
 Арсин 76, 90, 421, 423
 Астат 52, 462
 Атом(ы) 7 сл.
 асимметрический 59
 возбужденное состояние 32
 многоэлектронные 30 сл.
 основное состояние 32
 радиус 9, 49–51
 строение 16 сл., 23 сл.
 Атомная масса 8
 Барий 50, 327–342
 амид 427
 ацетат 342
 висмутат 430
 галогенаты 471
 галогениды 333, 342
 гидрид 331, 341
 гидроксид 332 сл., 341
 гидросульфид 341
 гипохлорит 470
 кадмат 568
 карбид 335, 391
 карбонат 336, 342
 ксенат 474
 купрат 560
 надпероксид 341
 нитрат 342, 428
 оксалат 342
 оксид 332, 341
 Барий 50, 327–342
 перксенат 477
 пероксид 332, 341
 перхлорат 471
 селенат 452
 сульфат 180, 335, 340, 342, 344, 449
 сульфиды 334, 341, 449
 титанат 340
 ферраты 541, 544
 фосфат 342
 фторобериллат 337
 хлорит 470
 хромат 342, 520
 Бериллий 35, 46, 50, 88, 327–342
 галогениды 75, 330, 333 сл., 337, 341
 гидрид 331, 340, 455
 гидридоборат 345, 360
 гидроксид 332 сл., 337, 341
 карбиды 335, 391
 карбонат 335 сл., 342
 комплексы 336 сл.
 нитрат 342, 428
 нитрид 427
 оксалат 342
 оксид 332, 339, 341
 перхлорат 342
 сульфат 335, 342
 сульфид 335
 Берклий 576
 Берлинская лазурь 540
Берто принцип 201
Бертолетова соль 186
Бертолле правило 280
 Благородные газы 51, 471–491
 Бор 112 сл., 342–350
 атом 35, 46, 51, 87, 88
 галогениды 68, 75, 93, 181, 348, 361 сл.
 карбид 349, 361
 нитрид 348, 362, 427
 оксид 181, 345 сл., 362
 сульфид 348, 362, 449
 фосфид 428
 Боразол (боразин) 349
 Бораты 347
 Бориды 349 сл.
Борна – Габера цикл 164
 Борная (ортоборная) кислота 93, 182, 250, 342, 346 сл.
 Борный ангидрид 342, 346
 Бороводороды (бораны) 116, 344 сл., 360
 Бром 35, 51, 68, 181, 192, 460 сл.
 Броматы 465, 467
 Бромиды 463
 Бромная кислота 465, 468

Бромноватая кислота 465 сл.
Бромноватистая кислота 465 сл., 467
Бромоводород 68, 76, 182, 462 сл.
Бромоводородная кислота 299 сл., 463
Бронзы 338, 390, 517, 558
Бура 192, 342, 347
Бунтлерова теория химического строения 57 сл.

Валентность 57, 86 сл.
Валентный угол 62
Ванадаты 501–503, 506 сл.
Ванадий 50, 497–507
Ванадила соединения 501 сл., 506
Ван-дер-Ваальса силы 144

Вант-Гоффа
закон 261
правило 234
уравнение 211

Вещество (а)
аморфные 169–171
амфипротонные 298
кристаллические 146 сл.
простое 36
протогенные 298
протофильные 298
элементное 36

Висмут 421–427, 429 сл.

Висмутаты 425, 430

Висмутин 423

Вода 181, 259, 433 сл.
диссоциация 272 сл., 289
жесткость 328
молекула, структура 70, 75 сл.,
90, 142, 167
тяжелая 455
электролиз 431

Водород 452–457
атом 12, 15 сл., 23 сл., 35, 51
молекула 62, 70, 81 сл., 105,
110

Водородный показатель 273 сл.

Воздух 214, 395, 396

Волновая функция 21, 23
молекулярная 82 сл., 106 сл.

Вольфрам 50, 507–521

Вольфраматы 509, 517

Вольфрамовая кислота 516 сл., 521

Восстановители 217

Восстановление 218

Высаливание 256

Выщелачивание 318

Гадолиний 50, 52, 570, 571

Газ

водяной 368
генераторный 368
гремучий 454

Галлаты 358

Галлий 356–362

Галогенангидриды 348

Галогеноводороды 62, 76, 462 сл.

Галогенохроматы 515

Галогенсиланы 394

Галогены 457, см. также Бром, Иод,
Фтор, Хлор

Гафний 50, 486–497

Гексахлороплатиновая кислота 547

Гелий 35, 51, 86 сл., 110, 471–475

Генри закон 253

Германаты 388

Германиевая кислота 388 сл.

Германий 51, 78, 384–391, 394 сл.

Германоводород 387

Германы 78, 387, 394

Гесса закон 175 сл.

Гибридизация орбиталей 91 сл.
и форма комплексов 130

Гидразин 403 сл.

Гидратация 168

Гидраты 168

Гидридобораты 345, 360

Гидридоренаты 527

Гидриды 48, 321, 455

Гидрокарбонаты 370

Гидроксиламин 400

Гидроксиламиния соли 400

Гидроксокарбонаты 287

Гидролиз 283–288

Гидросульфаты 444, 449

Гидросульфиды 439, 449

Гидросульфиты 440 сл., 446

Гидротеллулаты 452

Гидрофосфаты 417

Гиллеспи, модель отталкивания
электронных пар 73 сл.

Гипоборная кислота 362

Гипобромиты 465

Гипогалогениты 466, 470

Гипоиодиты 465, 470

Гипофосфаты 429

Гипофосфиты 415, 429

Гипофосфористая кислота 415

Гипохлориты 465 сл., 469

Гольмий 50, 52, 570, 571

Графит 180 сл., 364 сл.

Гремучая

кислота 373

ртуть 373

смесь 187

Гуанидин 370, 393

Давление

насыщенного пара 257

осмотическое 260

парциальное 209

- Дальтона закон 209
 Дейтерий 454
 Дентатность 125
 Диаграмма состояния 307–314
 Дигидрофосфаты 417
 Дисерная кислота 444
 Дисернистая кислота 441
 Диспрозий 50, 52, 571
 Дисульфаты 444
 Дитионаты 449
 Дитионистая кислота 441
 Дифосфорная кислота 418
 Дифторамин 428
 Дифтордиазин 428
 Дихроматы 515 сл., 521
 Дициан (циан) 371 сл.
 Дициркконил, соли 491, 494
 Дюралюминий (дюраль) 355

 Европий 50, 52, 570, 571
 Едкий натр 323
 Едкое кали 323

 Жавелевая вода 466
 Железо 50, 529–544
 галогениды 182, 478, 533, 537, 539, 542, 544
 гидроксиды 534, 537, 539, 542, 543
 карбид 392
 карбонат 538, 543
 карбонилы 535 сл., 542
 комплексы 536, 538, 540, 542 сл.
 нитрат 537, 428
 нитриды 427, 533
 оксалат 542
 оксиды 181, 538, 540, 541
 перхлорат 542, 544
 сульфат 537, 544
 сульфиды 538
 тетранитрозил 407, 536
 фосфиды 429

 Закон
 действия масс 209, 231 сл., 268
 разбавления 266
 распределения 251
 сохранения энергии 172
 эквивалентов 9
 Заряд эффективный 77 сл.
 Золото 50, 410, 551–554, 557–561
 Зонная плавка 384 сл.

 Известковое молоко 324
 Известковый раствор 339
 Известь
 гашеная 339
 хлорная (белильная) 340, 466

 Изомерия 58 сл.
 комплексных соединений 125 сл.
 Изоморфизм 150
 Изотоп 8
 Изоциановая кислота 373
 Имиды 291, 399
 Индаты 358
 Индий 50, 356–362
 Индикаторы 274
 Индукционный эффект 58
 Иод 35, 51, 181, 192, 460 сл.
 Иодаты 465, 467
 Иодидная очистка 488 сл.
 Иодиды 463
 Иодила соли 462, 471
 Иодная кислота 465, 468
 Иодноватая кислота 465, 467
 Иодноватистая кислота 465 сл.
 Иодноватый ангидрид 467
 Иодоводород 62, 76, 462 сл.
 Иодоводородная кислота 299 сл., 463
 Ион(ы) 7, 56
 изoeлектронные 52
 комплексные 124, 276 сл.
 поляризация 118 сл.
 радиусы 49, 51–54
 Ионное произведение
 воды 272, 297
 протонного растворителя 297
 Иридий 50, 544–551
 Иттербий 50, 570–573
 Иттрий 50, 169, 482–486

 Кадмий 50, 166, 561–568
 Калий 35, 46, 50, 317–327
 амид 290
 аргентат 595
 бромат 471
 висмутат 430
 галогениды 70, 250, 327, 459
 галогеноренаты 528, 529
 гексахлороплатинат 547
 гексацианотехнетат 528
 гексацианоферрат (II) и (III) 529, 538, 540
 гидрид 327
 гидридоборат 345, 360
 гидридоренат 527
 гидроксид 327
 гидросульфат 449
 гипобромит 470
 диборанат 117
 дихромая 78, 508, 516, 521
 кадмат 568
 карбонат 336, 370, 392
 кобальтат 544
 надпероксид 322, 326, 327
 нитрат 428

- Калий 35, 46, 50, 317–327
 озонид 327
 оксид 322
 периодат 471
 перманганат 78, 222, 525
 пероксид 327
 перхлорат 468, 471
 полиiodаты 471
 полиiodиды 470
 рутенат 551
 сульфат 449

 сульфиды 449
 тетрацианопалладат 549
 тиоцианат 393
 ферраты 541, 544
 фосфид 428
 фосфит 429
 хлорат 78, 255, 471
 хроматы 78, 521
 цианат 393
 цианотитанат 496
 Калифорний 576
 Каломель 565
 Кальций 35, 50, 327–337, 339–342
 ацетат 342
 галогениды 182, 333, 341 сл.
 гидрид 331, 341, 456
 гидрокарбонат 336
 гидроксид 333, 341
 гидросульфид 341, 449
 карбид 335, 375
 карбонат 250, 336, 342, 391
 нитрат 342, 428
 оксалат 342
 оксид 332, 341
 пероксид 341
 сульфат 78, 180, 335, 342, 444, 449
 сульфит 341
 титанат 78
 фосфат 342
 фосфид 428
 хлорат 471
 хлорит 470
 цианамид 427
 Карбамид (мочевина) 370, 375, 393
 Карбаминовая кислота 370
 Карбиды 373 сл., 391 сл.
 Карбин 366 сл.
 Карбонаты 370
 Карбонилы 369, 482
 Карбораны 360 сл.
 Карборунд 375, 381
 Катализ 238–243
 Квантовая ячейка 32, 107
 Квантовые числа 23, 26 сл.
 Кварц 147, 375, 378, 382

 Квасцы 150, 350, 355, 444, 496, 513, 529, 539
 Кислород 332, 430–436
 атом 35, 46, 47, 51, 87, 89
 молекула 62, 66, 106, 112
 фторид 459 сл.
 Кислота 122, 217, 288 сл.
 диссоциация 270 сл.
 основность 270
 сила 271, 296
 Кластеры 480
 Клатраты 161
 Клеchkовского правило 44
 Кобальт 50, 529–544
 Кобальтаты 544
 Комплексные соединения 124–140
 аква- 125, 169, 316 сл.
 аммино- 125, 316 сл., 402
 ацидо- 125
 гидроксо- 125
 изомерия 125 сл.
 с молекулярным азотом 427
 полядерные 286 сл.
 разрушение 282
 Комплексоны 402
 П-Комплексы 139
 Константа
 гидролиза 285
 диссоциации 266 сл., 270
 кислотности 296
 нестойкости комплекса 277
 основности 296
 скорости реакции 231
 устойчивости комплекса 277
 химического равновесия 208 сл., 213, 232
 Координационное число 54 сл., 124
 Коэффициент
 активности 269
 изотонический 263, 265
 распределения 251
 Кремниевые кислоты 379 сл.
 Кремний 35, 51, 375–384, 393 сл.
 Криогидрат 308, 316
 Криолит 350, 354
 Криоскопическая постоянная 259
 Криптон 51, 458, 471 сл., 475
 Криптоновая кислота 474
 Кристаллическая решетка 147, 151
 дефекты 162 сл.
 типы 155 сл.
 Кристаллогидраты 168
 Кристаллосольваты 168
 Кристаллы 146–165
 ионные 117 сл.
 Ксенаты 474, 475 сл.
 Ксенон 51, 75, 115, 458, 471–476
 Ксеноновая кислота 474

Купоросы 444, 529, 556
Купраты 555, 560
Кюри 576

Ланжевена — Дебая уравнение 76
Лантан 50, 169, 570–573
Лантаноидное сжатие 50, 54
Лантаноиды 40, 570–573
Лед, структура 142, 160, 167
Леннарда — Джонса уравнение 212

Ле Шателье принцип 212

Лиганд 124, 133

Ликвидуса линия 309

Литий 35, 46, 50, 70, 87, 88, 111,

317–327

амид 290

ацетиленид 325

галогениды 180, 325, 327

гидрид 325, 327

гидридоалюминат (алюмогидрид)

326, 353

гидридоборат 345, 360

гидроксид 322 сл., 327, 330

гидросульфид 324, 449

нитрат 428

нитрид 324, 427

оксид 322, 327

пероксид 327

перхлорат 78, 471

силицид 325

сульфид 449

фосфид 428

Лоуренсий 576

Лютеций 50, 570, 571

Магний 35, 51, 327–342

ацетат 342

галогениды 333, 341

гидрид 331, 340, 455

гидрокарбонат 336

гидроксид 281, 332 сл., 341

карбид 335

карбонаты 335 сл.

нитрат 342, 428

нитрид 335, 427

оксалат 342

оксид 332, 341

пероксид 341

перхлорат 342, 468

сульфат 335, 338, 342, 449

сульфид 335, 341

фосфат 335

фосфид 328

Манганаты 521, 525; 528 сл.

Марганец 50, 521–529

Марганцовые кислоты 521, 525

Массовое число 7 сл.

Медь 50, 157, 528–593

Мезоатомы 7

Менделевий 576

Менделеева

периодический закон 36 сл.

теория растворов 168

Метаантимониты 424

Метаборные кислоты 346

Металлы

атомный радиус 49 сл.

платиновые 544–551

структура 156 сл.

щелочноземельные 327–342

щелочные 317–327

Метан 180, 367

Метафосфорные кислоты 418

Метод

валентных связей (ВС) 89 сл.

«закалки равновесия» 211

молекулярных орбиталей. (МО)

105–116

МО ЛКАО 106

наложения валентных схем 104

Молекула(ы) 56

дипольный момент 74 сл.

диссоциация 70

конфигурация 61, 73 сл.

неполярные 74

полярные 74

структура, методы изучения 66–70

Молекулярная масса 8, 261 сл.

Молибдаты 509, 513, 517

Молибден 50, 507–521

Молибденовая кислота 509, 516 сл., 521

Моль 8

Молярная масса 8

Мышьяк 51, 421–427, 429 сл.

Мышьяковая кислота 425, 430

Мышьяковистые кислоты 424

Мышьяковистый ангидрид 424

Мышьяковый ангидрид 425

Надкислота 436

Надпероксиды 322, 432

Надсерная кислота 435, 444

Натрий 35, 46, 50, 156, 317–327

амид 290, 292, 427

арсенат 430

арсенит 430

бромат 471

висмутат 425, 430

галогениды 76, 158 сл., 180–

182, 327

гидрид 327

гидридоборат 345, 360

гидроксид 182, 323 сл., 327

гидросульфат 449

гидросульфид 449

Натрий 35, 46, 50, 156, 317–327
 гипобромит 470
 гипонитрат 428
 гипонитрит 427
 гипофосфаты 416, 429
 гипохлорит 470
 дитионит 441, 446
 дифосфаты 429
 дихромат 508, 516, 521
 карбонат 324 сл., 370, 392
 манганат 528
 надпероксид 322
 нитрат 428
 нитропруссид 543
 оксид 322, 327
 периодат 150, 471
 перксенат 474
 пероксид 322, 326
 пероксоуранаты 576
 полиметафосфаты 429
 полителлуриды 451
 ренат 528
 селенат 452
 селеносульфат 451
 силикат 379, 383
 сульфат 182, 256, 444, 449
 сульфиды 449
 тетраборат 342, 347
 тиосульфат 441, 446
 тиоцианат 393
 фосфиды 428
 фосфит 429
 хлорат 149, 471
 хлорит 470
 хромат 521
 цианат 393
 цианид 373, 392
Нейтрон 7
Неодим 52, 571
Неон 35, 46, 51, 87, 89, 472, 474, 475
Нептуний 50, 52, 576
Нернста уравнение 211
Никель 50, 527–544
Нильсборий 497
Ниобаты 504, 507
Ниобиевая кислота 503
Ниобий* 50, 497–507
Нитрамид 58, 428
Нитраты 410 сл., 428
Нитриды 291, 305, 399, 427
Нитриты 409
Нитрозил(а) 293, 406
 соли 406, 428
Нитрозилгалогениды 406
Нитрозилсерная кислота 428
Нитроил(а) 303
 соли 305, 428
Нобелий 576

Озон 70, 76, 115, 181, 431, 436
Озониды 432
Окисление 218
Окислители 217
Оксалаты 392
Оксиды 432 сл.
Оксвольфраматы 515
Оксогалогенхроматы 514
Оксотороосматы 551
Олеум 443
Олово 166, 384–391, 394 сл.
Орбиталь 24 сл., 27
 гибридная 91
 групповая лигандов 136
 молекулярная 106, 108 сл.
 разрыхляющая 108
 связывающая 108
Осмий 50, 544–551
Осмос 260 сл.
Основание
 диссоциация 271
 Миллона 564
 сила 296

Палладий 50, 544–551
Паули принцип 31, 83
Перброматы 465, 468
Пергидроль 435
Периодаты 465, 468
Периодическая система элементов 36,
 39 сл.
Периодичность свойств 36 сл.
 вторичная 47 сл., 185
 диагональное сходство 41
Перксенаты 474, 476
Перманганаты 222, 521, 525
Перовскит 496
Пероксиды 48, 322, 332, 432, 436
 водорода 76, 238, 270, 322,
 332, 434–436
Пероксодисерная кислота 435, 436,
 444 сл.
Пероксованадаты 504
Пероксвольфраматы 518
Пероксокарбонаты 392
Пероксокислоты 436
Пероксомолибдаты 518
Перексомонофосфорная кислота 436
Перексомиобаты 504
Перексосерная кислота 444 сл.
Перексотанталаты 504
Перексоугольные кислоты 370
Пероксоуранаты 576
Перексофосфорные кислоты 419
Перексохроматы 514, 515, 521
Перренаты 526
Пертехнетаты 526
Перхлораты 465, 468

- Пиросерная кислота 444
 Пирофосфористая кислота 416, 429
 Пирофосфорная кислота 418
 Плавиновая кислота 458
Планка постоянная 14
 Платина 544–551
 Плутоний 52, 573–576
 Плюмбаты 388
 Позитрон 7
 Позитроний 7
 Полиметафосфористые кислоты 416
 Полиметафосфорные кислоты 418
 Полиморфизм 150
 Полиселениды 447
 Полиселеновые кислоты 452
 Полисилоксаны 394
 Полисульфиды 439 сл., 449
 Полителлуриды 447
 Политионовые кислоты 442
 Полифосфаты 418, 421
 Полифосфорные кислоты 417 сл.
 Полихроматы 515'
 Полоний 446–448, 450–452
 Полупроводники «алмазоподобные» 358, 362
 Потенциал(ы)
 изобарно-изотермический 195
 окислительно-восстановительные 206
 электродные 206 сл.
 Празеодим 50, 52, 571
 Принцип
 неопределенностей 22
 подвижного равновесия 212
 Произведение растворимости 275 сл.
 Прометий 52, 571
 Промотор 239
 Протактиний 50, 52, 573
 Протий 454
 Протон 7
 Процесс(ы)
 высокотемпературные 213 сл.
 изобарный 173 сл.
 изохорный 174
 критерий протекания 194 сл.
 направление 198, 200, 210, 216 сл.
 необратимые 185 сл.
 обратимые 185 сл.
 тепловой эффект 173, 180 сл.
 фактор энтальпийный 193, 198 сл.
 – энтропийный 193, 198 сл.
 экзотермические 173
 эндотермические 173
 Псевдогалогены 469
 Равновесие химическое 186 сл., 208 сл., 212–215, 232
 Радикалы свободные 56, 105 сл.
 Радон 472 сл., 475
 Растворение
 критическая температура 255
 термодинамические факторы 247 сл.
 Растворимость
 газов 253 сл., 256
 жидкостей 254 сл.
 твердых веществ 255 сл.
 Растворители
 апротонные 295
 дифференцирующие 300
 нивелирующие 300
 протонные 295
 Растворы 246 сл.
 буферные 274 сл.
 идеальные 248 сл.
 изотонические 263
 неэлектролитов 256–262
 разбавленные 249, 256
 способы выражения состава 247
 твердые 150, 246, 311
 температура кипения 258 сл.
 – отвердевания 258 сл.
Рауля законы 258, 260
 Реакция(и)
 гетерогенные 230
 гомогенные 230
 дисмутации 222
 диспропорционирования 222
 коммутации 222
 контрдиспропорционирования 222
 Марша 423
 молекулярность 233
 нейтрализации 182, 280
 обменные 279–288
 одностадийные 230
 окислительно-восстановительные 216–226
 параллельные 232
 порядок 233
 последовательные 233
 скорость 230 сл.
 сложные 230
 сопряженные 233
 транспортные 351
 цепные 243 сл.
 Чугаева 538
 элементарные 230
Резерфорда модель атома 16
 Ренаты 528, 529
 Рениевая кислота 525
 Рений 50, 521–529
Ридберга постоянная 12, 17
 Роданиды 373
 Роданистая кислота 373
 Родий 50, 544–551
 Ртуть 50, 166, 561–569

Рубидий 46, 50, 317–327

амид 290

галогениды 327, 470

гидрид 327

гидроксид 327, 359

карбонат 370

надпероксид 327

нитрат 255, 428

озонид 327

оксид 322, 327

пероксид 327

перхлорат 468

фосфид 428

Рутений 50, 544–551

Рутил 161 сл., 487, 496

Самарий 52, 571

Свинец 50, 166, 379–391, 394 сл.

Селен 35, 51, 446–448, 450–452

Селенаты 448, 452

Селенилгалогениды 448, 451

Селенистая кислота 448, 451

Селениды 448

Селеновая кислота 181, 448, 452

Селеноводород 447

Селенополитионаты 451

Селеноуглерод 393

Семенченко правило 252

Сера 35, 51, 150, 436–446, 449

диоксид 68, 70, 78, 181, 440

триоксид 181, 442 сл.

Серебро 50, 551–554, 556–561

азид 560

арсена́т 425, 560

арсени́т 424, 560

ацетат 360

ацети́ленид 559

висмутит 430

галогениды 180, 553, 556 сл., 559, 560

гидроксид 556

гипонитрит 427

дихромат 560

иодат 471

карбонат 180, 370, 560

комплексы 560

нитрат 556, 559

нитрит 560

оксиды 556, 557, 560

перхлорат 471, 557, 559

селенид 559

селени́т 551

сульфат 560

сульфи́д 553, 557

теллурид 559

тиоцианат 393, 559

фосфаты 560

хлорат 471

Серебро 50, 551–554, 556–561

хлорит 470

хромат 560

цианид 559

Серная кислота 104, 182, 300, 443, 446

Сернистая кислота 122, 270, 440

Сероводород 76, 180, 270, 438 сл.

Сероуглерод 68, 307 сл., 375

Сиджвика правило 369

Силаны 377 сл., 394

Силикагель 380

Силикаты 379 сл.

Силиконы (силоксаны) 382, 394

Силициды 382

Силовая постоянная 70

Сингония 149

Синильная кислота 372

Ситаллы 383

Скандий 50, 482–486

Сода кальцинированная 324

Соединения

амфотерные 271

ионные 117 сл., 155

комплексные см. Комплексные

соединения

кремнийорганические 381 сл., 384

межгалогенные 469, 470

нестехиометрические 163

сэндвич- 140, 539

Солидуса линия 309

Соль(и)

Вокелена 547

двойные 325

диссоциация 271 сл.

Жерара 550

каменная 150, 317

кислые 272

крова́ная желтая 538

– красная 540

лутео- 529, 541

Магнуса 549

Мора 529, 537

основные 272

Пейроне 597

Руссена 542

сегнетова 340

средние 272

Туттона 506, 527, 560

Цейзе 139

Сольватация 248

Сольваты 168

Сольволиз 292

Соляная кислота 463

Соотношение неопределенностей 22

Состояние(я)

агрегатные 143 сл.

аморфное 169 сл.

Состояние(я)
 газообразное 144
 жидкое 143, 166
 конденсированное 144
 кристаллическое 146 сл.
 метастабильное 187
 плазменное 144
 равновесное 186
 стандартное 178, 191
 стационарное 186
 стеклообразное 171

Спектры
 атомные 10 сл., 32 сл.
 молекулярные 69

Сродство
 к протону 298
 к электрону 34 сл.

Сталь 382, 526, 530, 532 сл.

Стандартные условия 178

Станнан 387, 394

Станнаты 388 сл.

Стекло 378, 380, 382

Степень
 гидролиза 285
 окисления 48 сл.
 электролитической диссоциации 264, 266 сл.

Сtereoизомеры 59

Стехиометрия 9, 163

Стибин 90, 423

Стронций 50, 327–342

Сулема 565

Сульфамид 305, 450

Сульфанура галогениды 450

Сульфаны 439

Сульфаты 444, 449

Сульфиды 439, 449

Сульфиты 440 сл.

Сульфурилгалогениды 445, 449

Сурик 384, 387, 390

Сурьма 50, 421–427, 429 сл.

Сфалерит 159 сл., 436, 562, 567

Таллий 50, 356–362

Тантал 50, 497–507

Танталаты 504, 507

Танталовая кислота 503

Теллур 51, 446–448, 450–452

Теллулаты 448, 452

Теллуристая кислота 448, 451

Теллуриды 448

Теллуровая кислота 448, 452

Теллуководород 447

Теллуриполиитионаты 451

Теория(и)
 кислот и оснований 288–305
 координационная 124

Теория(и)
 кристаллического поля 129, 130 сл.
 поля лигандов 129
 резонанса 101

Теплота
 гидратации ионов 168 сл.
 нейтрализации 182
 образования вещества 177, 180, 183
 растворения 182, 248
 сгорания 177, 180
 фазовых переходов 181 сл.

Тербий 50, 52, 571, 573

Термит 187

Термодинамическая вероятность 188

Термохимия 173

Терм спектральный 13, 14, 34

Тетраванадиевая кислота 501

Тетрафтороборная кислота 348

Тетрафтороидная кислота 471

Тетрахлорозолотая кислота 557

Тетрахроматы 516, 521

Тетрацианоплатиновая кислота 547

Технециевая кислота 521, 525

Технеций 50, 521–529

Тиокарбамид (тиомочевина) 393

Тиокарбонаты 371

Тионилгалогениды 445, 449

Тиосерная кислота 441

Тиостаннаты 390

Тиоугольная кислота 371, 393

Тиохроматы 513

Тиоцианаты 373, 393

Титан 50, 486–497

Титанаты 493

Титанила соединения 494

Титановые кислоты 493

Торий 50, 573–576

Трисилиламин 377

Тритий 454 сл.

Трихроматы 516, 521

Тулий 50, 52, 570 сл.

Турнбуллева синь 540

Углерод 35, 46, 51, 87 сл., 91 сл., 362–375, 391–393
 аллотропные формы 180, 364–367
 галогениды 68, 371
 диоксид 68, 70, 98, 180, 182, 252, 254, 363, 369, 392
 оксид 102, 113, 180, 189, 252, 367–369, 547
 сульфоксид 368, 393

Углеродная единица 8

Уголь активный 365, 374

Угольная кислота 122, 270, 369 сл.

Уравнение
 кинетическое 231
 термохимическое 174
 Уран 50, 573–576
 Уранаты 576
 Уранила соединения 411, 575
 Фаза 175
 Фазовый переход 175, 181, 190
 Фактор эквивалентности 10
Фарадея
 закон 228
 постоянная 204
 Фермий 576
 Ферраты 541, 544
 Ферриты 539
 Ферроцен 139, 539
 Фосген 368
 Фосфаты (ортофосфаты) 417, 429
 Фосфиды 428
 Фосфины 76, 90, 414
 Фосфиты 416, 429
 Фосфонитрилхлорид 419 сл.
 Фосфония соли 414, 428
 Фосфор 35, 51, 68, 411–421, 428 сл.
 Фосфористая кислота 416, 429
 Фосфористодифосфорная кислота 417
 Фосфористый ангидрид 414
 Фосфорная (ортофосфорная) кислота
 104, 270, 414, 417
 Фосфорноватая кислота 416 сл., 429
 Фосфорноватистая кислота 415, 429
 Фосфорный ангидрид 414 сл., 420
 Фотон 18
 Фотоэффект 18 сл.
 Франций 52, 317, 320
 Фреоны 371
 Фтор 35, 46, 51, 87, 89, 112 сл.,
 457–460, 470 сл.
 оксид 75, 76, 459
 Фторборная кислота 334
 Фториды 459
 Фторноватистая кислота 470
 Фторобериллаты 337
 Фтороводород 62, 70, 76, 141, 182,
 292, 300, 458 сл., 460
 Фтороводородная кислота 141, 270,
 458 сл.
 Фторокремниевая кислота 381, 383
 Фторомолибдаты 514
 Фтороникелаты 544
 Фтороренаты 528
 Фторосиликаты 381
 Фтороскандаты 484
 Фторофосфинаты 542
 Фторофосфорные кислоты 304, 429
 Фторсульфовая кислота 449
 Хелаты 402

Химическая связь 61 сл.
 «банановая» 116
 водородная 140 сл.
 дативная 139
 двойная 97
 длина 61 сл., 66
 донорно-акцепторная 102 сл.
 ионная 72, 117 сл.
 ковалентная 72 сл., 79 сл., 90 сл.
 в комплексах 127–140
 одинарная 94 сл.
 полярная 73, 123 сл.
 тройная 98
 δ-связь 95 сл.
 π-связь 95, 97
 σ-связь 95, 97
 Химические источники тока 205
 Химический(ие) элемент(ы) 7
 переходные 40
 редкоземельные 483
 d-элементы 44, 476 сл.
 f-элементы 44, 596 сл.
 p-элементы 44, 316 сл.
 s-элементы 44, 316 сл.
 Хлор 35, 51, 68, 70, 460–471
 Хлорамин 427
 Хлораты 465
 Хлориды 184, 463
 Хлористая кислота 465, 467
 Хлориты 465, 467, 470
 Хлорная кислота 300, 465, 468
 Хлорноватая кислота 465, 467
 Хлорноватистая кислота 465 сл.
 Хлорноватистый ангидрид 463
 Хлорный ангидрид 464
 Хлороводород 62, 70, 72, 181,* 182,
 462
 Хлороводородная кислота 299 сл.,
 463
 Хлорсульфовая кислота 443
 Хром 50, 507–527
 Хроматы 512, 513, 515 сл., 520 сл.
 Хромовый ангидрид 515
 «Хромпик» 508
 Хунда правило 32, 133
 Царская водка 410
 Цезий 46, 50, 317–327
 амид 290
 аргентат 559
 аурат 559
 галогениды 70, 76, 158, 181,
 327, 470
 гидрид 327
 гидроксид 327
 карбонат 370
 надпероксид 327
 нитрат 428

- Цезий 46, 50, 317–327
 озонид 327
 оксид 327
 пероксид 327
 перхлорат 468
 полисульфиды 449
 Цемент 339
 Цеолиты 380, 384, 434
 Церий 50, 570–573
 Цианамид 393
 Цианаты 393
 Цианиды 372, 375
 Циановая кислота 373
 Циановодород 70, 372
 Циановодородная кислота 270
 Цинк 50, 561–569
 амид 568
 ацетат 567
 галогениды 78, 478, 564 сл., 567
 гидрид 564
 гидроксид 271, 564, 567
 карбонат 567
 комплексы 563 сл., 568
 нитрат 567
 оксалат 567
 оксид 181, 564, 567
 перхлорат 567
 селенид 568
 сульфат 181, 567
 сульфид 159 сл., 449, 565 сл., 567
 сульфит 567
 теллурид 568
 фосфаты 567
 фосфид 428, 568
 Цинкаты 564
 Цирконаты 493
 Циркониевые кислоты 493
 Цирконий 50, 486–497
 Цирконила соединения 491, 494
 Чугун 382, 530 сл., 533
Шредингера уравнение 20 сл., 79 сл.
 Щавелевая кислота 392
 Щелочь 322 сл.
 Эбулиоскопическая постоянная 259
 Эвтектика 307
 Эйнштейна соотношение 18 сл.
 Эйнштейний 576
 Эквивалент 9 сл.
 Эквивалентная масса 10
 Экстракция 251
 Электрод
 водородный 206
 стеклянный 274
 Электролиз 226–228
 Электролитическая диссоциация 276 сл., 263 сл., 270
 Электролиты 262–288
 Электрон(ы) 7, 14 сл.
 валентные 73
 дифракция 19, 66
 неподеленные пары 74
 состояние в атоме 25
 – вырожденное 30
 спаренные 86
 спин 29, 32
 Электронная
 оболочка 7, 31, 42 сл.
 плотность 21
 Электронное облако 24, 73
 Электронный
 газ 156
 слой 31, 42 сл.
 Электронография 66 сл., 154
 Электроотрицательность 71 сл., 123
 Электропроводность раствора 262 сл.
 Элемент
 гальванический 203, 205 сл.
 топливный 205
 химический см. Химический элемент
 Энергетический(ие) уровень(ни) 15, 31
 в многоэлектронных атомах 30 сл.
 расщепление 131
 Энергия
 активации 235 сл.
 атомизации 63
 внутренняя 172
 Гиббса 195 сл., 201 сл., 203 сл., 211
 – образования соединения 197
 ионизации 33 сл., 37, 45 сл.
 кристаллической решетки 163 сл., 180
 молекулы 80 сл.
 химической связи 63 сл.
 Энтальпия 173 сл.
 изменение в процессе 173, 213
 образования соединения 177 сл.
 сгорания 177
 Энтропия 188 сл., 191, 198
 изменение в процессе 190 сл., 198,
 – при растворении 199, 248
 Эрбий 50, 52, 571
 Этилендиаминтетрауксусная кислота,
 натриевая соль 402 сл.
 Яды каталитические 239, 242
 Ячейка элементарная 156

**Приложение. Электронное строение атомов элементов
в основном состоянии**

Обозначения:



законченный электронный слой



переходные элементы



лантаноиды и актиноиды

1	H,	1s			
2	He	1s ²	1 период		
3	Li	K 2s			
4	Be	K 2s ²			
5	B	K " 2p		2 период	
6	C	K " 2p ²			
7	N	K " 2p ³			
8	O	K " 2p ⁴			
9	F	K " 2p ⁵			
10	Ne	K 2s ² 2p ⁶			
11	Na	K L 3s			
12	Mg	K L 3s ²			
13	Al	K L " 3p		3 период	
14	Si	K L " 3p ²			
15	P	K L " 3p ³			
16	S	K L " 3p ⁴			
17	Cl	K L " 3p ⁵			
18	Ar	K L " 3p ⁶			
19	K	K L " " 4s			
20	Ca	K L " " 4s ²			
*21	Sc	K L " " 3d "		4 период	
*22	Ti	K L " " 3d ² "			
*23	V	K L " " 3d ³ "			
*24	Cr	K L " " 3d ⁵ 4s			
*25	Mn	K L " " 3d ⁵ 4s ²			

*26	Fe	<table><tr><td>K</td><td>L</td></tr></table>	K	L	$3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$		
K	L						
*27	Co	<table><tr><td>K</td><td>L</td></tr></table>	K	L	 $3d^7$		
K	L						
*28	Ni	<table><tr><td>K</td><td>L</td></tr></table>	K	L	 $3d^8$		
K	L						
*29	Cu	<table><tr><td>K</td><td>L</td><td>$3s^2 3p^6 3d^{10}$</td></tr></table>	K	L	$3s^2 3p^6 3d^{10}$	$4s$	
K	L	$3s^2 3p^6 3d^{10}$					
*30	Zn	<table><tr><td>K</td><td>L</td><td>M</td></tr></table>	K	L	M	$4s^2$	
K	L	M					
31	Ga	<table><tr><td>K</td><td>L</td><td>M</td></tr></table>	K	L	M	.. $4p$	
K	L	M					
32	Ge	<table><tr><td>K</td><td>L</td><td>M</td></tr></table>	K	L	M	.. $4p^2$	
K	L	M					
33	As	<table><tr><td>K</td><td>L</td><td>M</td></tr></table>	K	L	M	.. $4p^3$	
K	L	M					
34	Se	<table><tr><td>K</td><td>L</td><td>M</td></tr></table>	K	L	M	.. $4p^4$	
K	L	M					
35	Br	<table><tr><td>K</td><td>L</td><td>M</td></tr></table>	K	L	M	.. $4p^5$	
K	L	M					
36	Kr	<table><tr><td>K</td><td>L</td><td>M</td></tr></table>	K	L	M	.. $4p^6$	
K	L	M					

4
O
N
D
e
c
4

87	Rb	<table><tr><td>K</td><td>L</td><td>M</td></tr></table>	K	L	M		5s
K	L	M					
88	Sr	<table><tr><td>K</td><td>L</td><td>M</td></tr></table>	K	L	M	..	5s ²
K	L	M					
*39	Y	<table><tr><td>K</td><td>L</td><td>M</td></tr></table>	K	L	M	 4d	
K	L	M					
*40	Zr	<table><tr><td>K</td><td>L</td><td>M</td></tr></table>	K	L	M	 4d ²	
K	L	M					
*41	Nb	<table><tr><td>K</td><td>L</td><td>M</td></tr></table>	K	L	M	 4d ⁴	5s
K	L	M					
*42	Mo	<table><tr><td>K</td><td>L</td><td>M</td></tr></table>	K	L	M	 4d ⁵	5s
K	L	M					
*43	Tc	<table><tr><td>K</td><td>L</td><td>M</td></tr></table>	K	L	M	 4d ⁵	5s ²
K	L	M					
*44	Ru	<table><tr><td>K</td><td>L</td><td>M</td></tr></table>	K	L	M	 4d ⁷	5s
K	L	M					
*45	Rh	<table><tr><td>K</td><td>L</td><td>M</td></tr></table>	K	L	M	 4d ⁸	5s
K	L	M					
*46	Pd	<table><tr><td>K</td><td>L</td><td>M</td></tr></table>	K	L	M	 4d ¹⁰	
K	L	M					
.							
*47	Ag	<table><tr><td>K</td><td>L</td><td>M</td></tr></table>	K	L	M		5s
K	L	M					
*48	Cd	<table><tr><td>K</td><td>L</td><td>M</td></tr></table>	K	L	M		5s ²
K	L	M					
49	In	<table><tr><td>K</td><td>L</td><td>M</td></tr></table>	K	L	M		
K	L	M					
50	Sn	<table><tr><td>K</td><td>L</td><td>M</td></tr></table>	K	L	M		
K	L	M					
51	Sb	<table><tr><td>K</td><td>L</td><td>M</td></tr></table>	K	L	M		
K	L	M					
52	Te	<table><tr><td>K</td><td>L</td><td>M</td></tr></table>	K	L	M		
K	L	M					
53	I	<table><tr><td>K</td><td>L</td><td>M</td></tr></table>	K	L	M		
K	L	M					
54	Xe	<table><tr><td>K</td><td>L</td><td>M</td></tr></table>	K	L	M		
K	L	M					

4
O
N
D
e
c
5

55	Cs	<table><tr><td>K</td><td>L</td><td>M</td></tr></table>	K	L	M	$4s^3 4p^6 4d^{10}$	$5s^3 5p^6$	6s
K	L	M						
56	Ba	<table><tr><td>K</td><td>L</td><td>M</td></tr></table>	K	L	M			$6s^2$
K	L	M						
57	La	<table><tr><td>K</td><td>L</td><td>M</td></tr></table>	K	L	M		.. 5d	
K	L	M						
58	Ce	<table><tr><td>K</td><td>L</td><td>M</td></tr></table>	K	L	M		4f	
K	L	M						
59	Pr	<table><tr><td>K</td><td>L</td><td>M</td></tr></table>	K	L	M	..	$4f^3$	
K	L	M						
60	Nd	<table><tr><td>K</td><td>L</td><td>M</td></tr></table>	K	L	M		$4f^4$	
K	L	M						
61	Pm	<table><tr><td>K</td><td>L</td><td>M</td></tr></table>	K	L	M		$4f^5$	
K	L	M						
62	Sm	<table><tr><td>K</td><td>L</td><td>M</td></tr></table>	K	L	M		$4f^6$	
K	L	M						
63	Eu	<table><tr><td>K</td><td>L</td><td>M</td></tr></table>	K	L	M		$4f^7$	
K	L	M						
64	Gd	<table><tr><td>K</td><td>L</td><td>M</td></tr></table>	K	L	M		$4f^7$	.. 5d
K	L	M						
65	Tb	<table><tr><td>K</td><td>L</td><td>M</td></tr></table>	K	L	M		$4f^9$	
K	L	M						
66	Dy	<table><tr><td>K</td><td>L</td><td>M</td></tr></table>	K	L	M		$4f^{10}$	
K	L	M						
67	Ho	<table><tr><td>K</td><td>L</td><td>M</td></tr></table>	K	L	M	..	$4f^{11}$	
K	L	M						
68	Er	<table><tr><td>K</td><td>L</td><td>M</td></tr></table>	K	L	M		$4f^{12}$	
K	L	M						
69	Tm	<table><tr><td>K</td><td>L</td><td>M</td></tr></table>	K	L	M	..	$4f^{13}$	
K	L	M						
70	Yb	<table><tr><td>K</td><td>L</td><td>M</td></tr></table>	K	L	M		$4f^{14}$	
K	L	M						
71	Lu	<table><tr><td>K</td><td>L</td><td>M</td></tr></table>	K	L	M	$4s^3 4p^6 4d^{10} 4f^{14}$	 5d	
K	L	M						
*72	Hf	<table><tr><td>K</td><td>L</td><td>M</td></tr></table>	K	L	M	N	.. 5d ²	
K	L	M						
*73	Ta	<table><tr><td>K</td><td>L</td><td>M</td></tr></table>	K	L	M	N	 5d ³	
K	L	M						
*74	W	<table><tr><td>K</td><td>L</td><td>M</td></tr></table>	K	L	M	N	 5d ⁴	
K	L	M						
*75	Re	<table><tr><td>K</td><td>L</td><td>M</td></tr></table>	K	L	M	N	 5d ⁵	
K	L	M						
*76	Os	<table><tr><td>K</td><td>L</td><td>M</td></tr></table>	K	L	M	N	 5d ⁶	
K	L	M						
*77	Ir	<table><tr><td>K</td><td>L</td><td>M</td></tr></table>	K	L	M	N	 5d ⁷	
K	L	M						
*78	Pt	<table><tr><td>K</td><td>L</td><td>M</td></tr></table>	K	L	M	N	 5d ⁹	6s
K	L	M						
*79	Au	<table><tr><td>K</td><td>L</td><td>M</td></tr></table>	K	L	M	N	 5d ¹⁰	6s
K	L	M						
*80	Hg	<table><tr><td>K</td><td>L</td><td>M</td></tr></table>	K	L	M	N	..	6s ²
K	L	M						
81	Tl	<table><tr><td>K</td><td>L</td><td>M</td></tr></table>	K	L	M	N	..	.. 6p
K	L	M						
82	Pb	<table><tr><td>K</td><td>L</td><td>M</td></tr></table>	K	L	M	N	..	.. 6p ²
K	L	M						
83	Bi	<table><tr><td>K</td><td>L</td><td>M</td></tr></table>	K	L	M	N	..	.. 6p ³
K	L	M						
84	Po	<table><tr><td>K</td><td>L</td><td>M</td></tr></table>	K	L	M	N	..	.. 6p ⁴
K	L	M						
85	At	<table><tr><td>K</td><td>L</td><td>M</td></tr></table>	K	L	M	N	..	.. 6p ⁵
K	L	M						
86	Rn	<table><tr><td>K</td><td>L</td><td>M</td></tr></table>	K	L	M	N	..	.. 6p ⁶
K	L	M						

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	" " 6d "
▼93	Np	K	L	M	N	" "	5f ⁴	" " "
▼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 ⁹	" " "
▼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	" "	" "	6d "
*104	Ku	K	L	M	N	" "	" "	6d "

*105

7 n o p n o p

