УЧЕБНИК ДЛЯ ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ

А. В. Шевельков, А. А. Дроздов, М. Е. Тамм

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УЧЕБНИК

Лаборатория ЗНАНИЙ

УЧЕБНИК ДЛЯ ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УЧЕБНИК

Под редакцией
профессора, доктора химических наук
А. В. Шевелькова

4-е издание, электронное

Рекомендовано
Федеральным учебно-методическим объединением
в системе высшего образования по укрупненной группе
специальностей и направлений подготовки 04.00.00 Химия
в качестве учебника для обучающихся по основным
образовательным программам высшего образования
уровня бакалавриат и специалитет по направлению
подготовки 04.03.01 и специальности 04.05.01

Москва
Лаборатория знаний
2026

УДК 544+546(075.8)
ББК 24.1:528я73
Н52

Серия основана в 2009 г.

Н52 **Неорганическая** химия. Учебник / А. В. Шевельков, А. А. Дроздов, М. Е. Тамм ; под ред. чл.-корр. РАН А. В. Шевелькова. — 4-е изд., электрон. — М. : Лаборатория знаний, 2026. — 591 с. — (Учебник для высшей школы). — Систем. требования: Adobe Reader XI ; экран 10". — Загл. с титул. экрана. — Текст : электронный.

ISBN 978-5-00101-937-4

Учебник соответствует программе учебного курса «Неорганическая химия» на Химическом факультете МГУ имени М. В. Ломоносова и состоит из трех частей. Первая часть охватывает основы физической химии, природу химической связи, строение и свойства комплексных соединений, введение в химию твердого тела. В главах второй и третьей частей излагается химия непереходных и переходных элементов. Главное внимание уделено общим закономерностям и тенденциям в изменении свойств элементов, простых веществ и соединений, причем более подробно представлена химия переходных металлов и координационных соединений.

Является составной частью учебно-методического комплекта, включающего задачник с планами семинарских занятий и вариантами экзаменационных заданий, и практикума, написанного сотрудниками кафедры неорганической химии Химического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова под редакцией члена-корреспондента РАН А. В. Шевелькова.

Для студентов, преподавателей и научных сотрудников химических вузов.

УДК 544+546(075.8)
ББК 24.1:528я73

Деривативное издание на основе печатного аналога: Неорганическая химия. Учебник / А. В. Шевельков, А. А. Дроздов, М. Е. Тамм ; под ред. чл.-корр. РАН А. В. Шевелькова. — 3-е изд. — М. : Лаборатория знаний, 2025. — 586 с. : ил. — (Учебник для высшей школы). — ISBN 978-5-93208-445-8.

В соответствии со ст. 1299 и 1301 ГК РФ при устранении ограничений, установленных техническими средствами защиты авторских прав, правообладатель вправе требовать от нарушителя возмещения убытков или выплаты компенсации

ISBN 978-5-00101-937-4 © Лаборатория знаний, 2021

ПРЕДИСЛОВИЕ

В 2019 г. мир отмечал 150-летний юбилей периодического закона, открытого Д. И. Менделеевым. Организация Объединенных Наций объявила 2019 г. Международным годом Периодической таблицы химических элементов. Юбилейные мероприятия состоялись во многих странах, начиная с торжественного открытия в Париже в январе и заканчивая официальным закрытием в Токио в декабре. В нашей стране в рамках празднования этого грандиозного научного события был проведен XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, в работе которого основное внимание было уделено достижениям мировой химической науки, включая фундаментальные разработки, и развитию современного химического образования на разных уровнях, были отмечены влияние химии на прогресс нашей цивилизации в целом, в том числе огромный вклад в обновление промышленных технологий и улучшение условий жизни человека как индивидуума. В работе этого юбилейного съезда приняли участие ведущие российские и зарубежные ученые.

В свете 150-летия периодического закона особое значение приобретает неорганическая химия, которая изучает свойства простых веществ и соединений, а также закономерности изменения их свойств, охватывая все элементы. Периодическая таблица служит прочной платформой для систематического изучения химии элементов и разработки методов получения новых материалов.

В МГУ неорганическая химия как учебная дисциплина ведет свою историю с 1875 г., когда на кафедре химии физико-математического факультета Московского университета было создано отделение неорганической химии, позже преобразованное в кафедру неорганической химии. В 1877 г. профессор А. П. Сабанеев прочел студентам первый курс неорганической химии. С тех пор неорганическая химия как основная учебная дисциплина прочно вошла в систему подготовки студентов-химиков. Практика обучения неорганической химии на химическом факультете МГУ всегда была основана на сочетании углубленной теоретической подготовки с практическими занятиями в лаборатории и научными изысканиями.

Кафедру неорганической химии в разные годы возглавляли академик Н. С. Курнаков, профессор Э. Ф. Краузе, академик В. И. Спицын, академик Ю. Д. Третьяков, научными лабораториями руководили академик А. В. Новоселова и академик И. И. Черняев. Сотрудниками кафедры были выполнены основополагающие работы по химии редких элементов, созданы технологии разделения циркония и гафния, выделения из руд бериллия, молибдена и вольфрама и получения этих металлов в чистом виде; пионерские работы в области химии и технологии урана и скандия, химии

полупроводниковых и сегнетоэлектрических материалов и высокотемпературных сверхпроводников получили высокую оценку специалистов в нашей стране и зарубежных научных школ.

Сегодня на кафедре неорганической химии проводятся фундаментальные и прикладные исследования в области наносистем и нанотехнологий, кристаллохимического дизайна, синтеза новых классов неорганических соединений, биоматериалов, материалов для электрохимической и солнечной энергетики, решаются важные задачи по созданию веществ с заданными свойствами.

Настоящий учебник соответствует программе учебного курса «Неорганическая химия» на химическом факультете МГУ имени М. В. Ломоносова. Учебник состоит из трех частей. Согласно учебному плану, на химическом факультете изучение неорганической химии происходит на первом курсе, предшествуя курсу физической химии. Поэтому в первых двух главах первой части кратко изложены основы физической химии в объеме, необходимом для анализа превращений неорганических веществ. Следующие главы этой части посвящены природе химической связи, строению и свойствам комплексных соединений, химии твердого тела.

В главах второй и третьей частей излагается химия непереходных и переходных элементов. За основу классификации взят длиннопериодный вариант Периодической таблицы, рекомендованный ИЮПАК, где непереходные элементы (группы 1, 2, 13–18) разделены блоком переходных металлов (группы 3–12). Главное внимание уделено общим закономерностям и тенденциям в изменении свойств элементов, простых веществ и соединений, причем более подробно представлена химия переходных металлов и координационных соединений.

Учебник входит в единый учебный комплект с задачником и практикумом. Учебник предназначен для студентов химических факультетов и отделений университетов, обучающихся по программам бакалавриата и специалитета.

Главы 1 и 2 написаны доцентом М. Е. Тамм, главы 3–7 — профессором А. В. Шевельковым, главы 8–25 — доцентом А. А. Дроздовым.

Профессор, доктор химических наук
А. В. Шевельков

ЧАСТЬ I

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

1. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

1.1. Первый закон термодинамики. Закон Гесса. Энтальпийные диаграммы. Зависимость энтальпии от температуры. Теплоёмкость

Для установления возможности протекания химической реакции или фазового перехода необязательно экспериментально проводить процесс. Ответ можно получить путем несложных расчетов, не требующих особой математической подготовки. Вместе с тем, чтобы сделать обоснованные выводы, необходимо знать основы химической термодинамики и кинетики. При этом необходимо ответить на следующие основные вопросы.

1. Вероятен ли данный процесс?
2. Если процесс вероятен, то каков выход продуктов?
3. Как надо изменить условия для увеличения выхода продуктов реакции?

Химическая термодинамика изучает энергетику химических и фазовых превращений и направление протекания физико-химических процессов в термодинамических системах. Что же такое термодинамическая система?

Пусть имеется эластичный контейнер, герметически отделенный от внешней среды; в контейнере находится жидкость. Это и есть *термодинамическая система*, в описанном случае — *закрытая* система, так как с внешней средой возможен обмен энергией, но нет обмена веществом. Кроме того, системы бывают *открытые*, где происходит обмен и веществом, и энергией, и *изолированные*, где не возможен никакой обмен (рис. 1.1).

Главная характеристика любой термодинамической системы — внутренняя энергия U, которая определяется в основном кинетической энергией составляющих систему частиц (молекул, атомов, электронов, ядер и т. д.) и энергией их взаимодействия. Абсолютное значение внутренней энергии нельзя ни измерить,

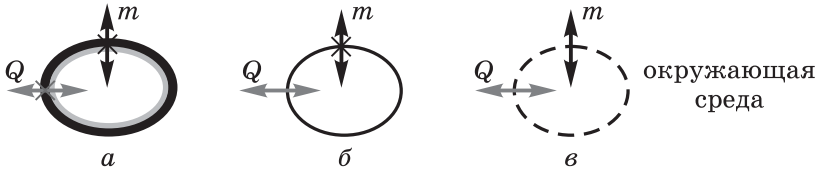


Рис. 1.1. Термодинамические системы: изолированная (*а*), закрытая (*б*) и открытая (*в*)

ни рассчитать; можно только определить изменение внутренней энергии при переходе из начального состояния *1* в конечное *2*:

$$\Delta U = U_2 - U_1 \quad (1.1)$$

Наряду с внутренней энергией термодинамическую систему характеризует еще ряд параметров: не зависящие от количества вещества *интенсивные* параметры (температура T, давление P, мольная концентрация C) и зависящие от количества вещества *экстенсивные* параметры (например, объем V и масса m).

Рассмотрим, что произойдет с описанной выше системой, когда к системе подводят энергию в виде теплоты Q, т. е. при нагревании (рис. 1.2). Параметры системы при этом меняются: повышается температура, изменяется внутренняя энергия, жидкость частично испаряется, т. е. в системе произойдет работа E, в результате которой происходит перераспределение массы вещества. При увеличении давления пара система совершает работу *расширения* A — контейнер раздувается.

$$A = P\Delta V \quad (1.2)$$

И наконец, при растяжении стенок контейнера система совершает *работу* W.

Итак, теплота, сообщаемая системе извне, расходуется на увеличение внутренней энергии и на работу, совершаемую системой:

$$Q = \Delta U + A + E + W \quad (1.3)$$

Это одна из формулировок *первого закона* термодинамики — частного случая всеобщего закона сохранения энергии.

Внутренняя энергия (U и ΔU) характеризует *состояние* системы и не зависит от пути, которым система перешла из состояния *1* в состояние *2*; такие свойства системы *называют функциями состояния*. Теплота Q и работа A — это формы энергии для обеспечения изменения состояния системы; эти функции зависят от пути протекания процесса, подобно тому, как длина дороги от Москвы до Нижнего Новгорода зависит от того, едете ли вы на поезде по железной дороге (путь 1) или плывете на теплоходе по реке (путь 2).

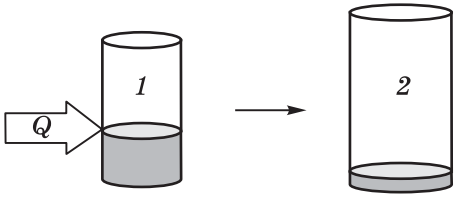


Рис. 1.2. Пример изменений, происходящих в системе при поглощении теплоты Q: *1* — начальное состояние; *2* — конечное состояние

Помимо рассмотренных выше функций в термодинамике используют величины, которые тождественны сумме нескольких термодинамических параметров. Так, функция состояния, называемая энтальпией H, равна сумме $H \equiv U + PV$. Многие химические процессы происходят при постоянном давлении ($P = \text{const}$) — это *изобарные* процессы. В этих условиях изменение энтальпии выражается уравнением

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \qquad (1.4)$$

Если система при постоянном давлении P не совершает другой работы, кроме работы расширения, изменение энтальпии равно теплоте Q_p:

$$Q_p = \Delta U + P\Delta V = \Delta H \qquad (1.5)$$

Используя соотношения (1.3)–(1.5), можно оценить изменения внутренней энергии и энтальпии основополагающих термодинамических функций путем измерения теплового эффекта реакции.

Раздел химической термодинамики, в котором изучают тепловые эффекты химических реакций, называется *термохимией*. В термохимических уравнениях обязательно указывают агрегатное состояние вещества и тепловой эффект реакции как один из продуктов взаимодействия.

Рассмотрим реакцию горения аммиака.

$$2NH_3(г) + 1{,}5O_2(г) \rightarrow N_2(г) + 3H_2O(г) + 633{,}6\ кДж$$

$$\Delta H_1 = -633{,}6\ кДж$$

Согласно уравнению реакции, из 2 моль аммиака образуются 1 моль азота, 3 моль водяных паров и выделяется теплота $Q = 633{,}6$ кДж, но изменение энтальпии $\Delta H = -633{,}6$ кДж. Противоположные знаки при Q и ΔH означают, что энтальпия характеризует изменения системы, а тепловой эффект Q (термохимический термин) — изменения в окружающей среде: при $Q > 0$ система отдает тепло в окружающую среду. При *экзотермическом* процессе $Q > 0$, а $\Delta H < 0$, при *эндотермическом* — $Q < 0$, а $\Delta H > 0$.

Необходимость указания агрегатного состояния веществ вызвана тем, что переход вещества из одного агрегатного состояния в другое сопровождается энергетическими затратами системы, например при конденсации водяного пара теплота выделяется:

$$H_2O(г) \rightleftarrows H_2O(ж) + 44\ кДж \qquad \Delta H = -44{,}0\ кДж$$

В уравнении реакции горения аммиака 3 моль H_2O, при конденсации которых выделяется теплота: $\Delta H_2 = -44{,}0 \cdot 3 = -132{,}0$ кДж. При образовании жидкой воды тепловой эффект увеличится: $633{,}6 + 132{,}0 = 765{,}6$ кДж.

$$2NH_3(г) + 1{,}5O_2(г) \rightarrow N_2(г) + 3H_2O(ж) + 765{,}6\ кДж$$

$$\Delta H_3 = -765{,}6\ кДж$$

Такой простой расчет теплового эффекта этой реакции обусловлен тем, что изменение функций состояния U, H и т. д. не зависит от пути процесса. Эта закономерность была открыта экспериментально в 1840 г. русским химиком Г. И. Гессом.

Закон Гесса: тепловой эффект химической реакции, проводимой в изобарно-изотермических или изохорно-изотермических условиях, не зависит от числа промежуточных стадий, а определяется только состоянием исходных веществ и продуктов реакции.

Обратимся к рис. 1.3, *а*, где показаны разные пути превращения смеси $NH_3(г) + O_2(г)$ в продукты $N_2(г) + H_2O(ж)$. Согласно закону Гесса, $\Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta H_2$. Этот закон можно проиллюстрировать *энтальпийной диаграммой* (рис. 1.3, *б*), где на оси энергий отложена суммарная энергия исходных веществ $NH_3(г)$ и $O_2(г)$. В реакции с образованием газообразной воды энтальпия системы уменьшается на $\Delta H_1(N_2(г) + H_2O(г))$. При конденсации водяного пара энтальпия уменьшается еще на $\Delta H_2(N_2(г) + H_2O(ж))$. Следовательно, при окислении аммиака до азота и жидкой воды энтальпия уменьшается на $\Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta H_2$. Видно, что изменение энтальпии реакции в каждом промежуточном состоянии не зависит от абсолютных энергий, а зависит только от их относительных значений, т. е. относительного положения уровней на диаграмме.

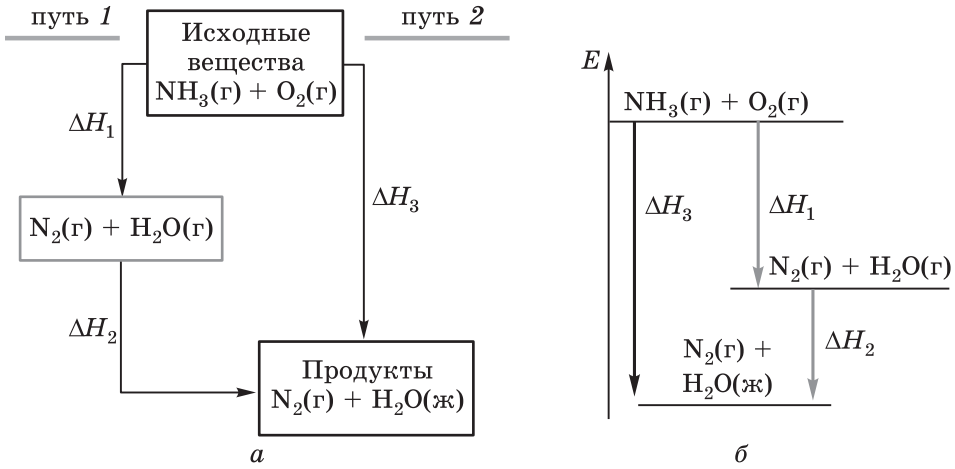


Рис. 1.3. Схема для объяснения закона Гесса (*а*) и энтальпийная диаграмма (*б*)

Отсюда следует *другой способ* определения изменения энтальпии реакции. Для этого вводится понятие *стандартной энтальпии образования* $\Delta_f H°$, которое определено как изменение энтальпии при образовании 1 моль соединения из простых веществ в стандартном[1] состоянии при температуре 25 °C (298,15 К), давлении 1 атм (101 325 Па). Приведем примеры стандартных состояний для хлора — двухатомный газ Cl_2(г), для серы — твердое вещество, устойчивая ромбическая модификация S(ромб.), для брома — жидкий Br_2(ж). Энтальпия образования простых веществ принята равной нулю. Стандартные энтальпии образования соединений рассчитаны и их можно найти в справочных таблицах. Тогда, согласно закону Гесса (рис. 1.4), изменение энтальпии любой реакции ($\Delta_r H°$) в стандартных условиях равно разности сумм энтальпий образования всех продуктов реакции и всех исходных веществ:

$$\Delta_r H° = \sum_j \nu_j \Delta_f H_j° - \sum_i \nu_i \Delta_f H_i° \qquad (1.6)$$

Здесь ν_i и ν_j — стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции; индексы i и j относятся к исходным веществам и продуктам реакции соответственно.

Вернемся к реакции горения аммиака с образованием жидкой воды и запишем для нее изменение энтальпии:

$$\Delta_r H° = 3\Delta_f H°(H_2O(ж)) + \Delta_f H°(N_2(г)) - 2\Delta_f H°(NH_3(г)) - 1{,}5\Delta_f H°(O_2(г))$$

По определению, $\Delta_f H°(N_2(г)) = 0$ и $\Delta_f H°(O_2(г)) = 0$; найдем из таблиц: $\Delta_f H°(H_2O(ж)) = -285{,}8$ кДж/моль, $\Delta_f H°(NH_3(г)) = -45{,}9$ кДж/моль.

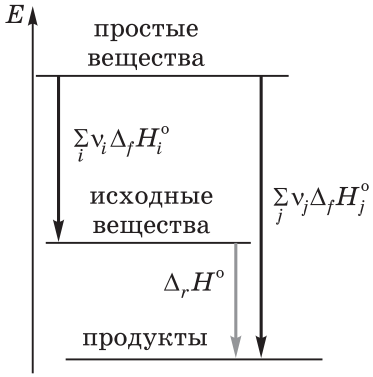


Рис. 1.4. Энтальпийная диаграмма, иллюстрирующая использование энтальпий образования

[1] Обычно стандартное состояние обозначают значком °, например $\Delta_f H°$; при этом считают активности всех компонентов равными единице (см. разд. 1.3).

$$\Delta_r H^\circ = 3\Delta_f H^\circ(H_2O(ж)) - 2\Delta_f H^\circ(NH_3(г)) =$$

$$= 3 \cdot (-285{,}8) - 2 \cdot (-45{,}9) = -765{,}6 \text{ кДж}$$

Таким образом, для расчета изменения энтальпии реакции $\Delta_r H^\circ$ достаточно знать (найти в таблицах) энтальпии образования исходных веществ и продуктов реакции.

При термодинамических расчетах надо выделить процессы, для которых известны стандартные изменения энтальпий. Некоторые энергетические изменения в веществах имеют исторические названия (табл. 1.1.), что поможет в поиске соответствующих таблиц.

Таблица 1.1. Названия изменения энтальпий в некоторых процессах

Процесс	Название изменения энтальпии
$NaCl(т) \rightleftarrows Na^+(г) + Cl^-(г)$	Энергия кристаллической решетки хлорида натрия
$Na(т) \rightleftarrows Na(г)$	Энергия атомизации натрия
$Na(г) - \bar{e} \rightleftarrows Na^+(г)$	Потенциал ионизации атома натрия
$Cl_2(г) \rightleftarrows 2Cl(г)$	Энергия диссоциации молекулы хлора
$Cl(г) + \bar{e} \rightleftarrows Cl^-(г)$	Энергия сродства к электрону атома хлора
$Na^+(г) + H_2O \rightleftarrows Na^+(р\text{-}р)$	Энергия гидратации иона натрия
$CO(г) \rightleftarrows C(г) + O(г)$	Энергия связи C—O в молекуле CO

До сих пор мы рассматривали процессы, происходящие без изменения температуры, — *изотермические* процессы. Однако внутренняя энергия системы и, естественно, энтальпия изменяются с температурой, причем количество теплоты, которое требуется для нагревания разных веществ, не может быть одинаковым. Способность вещества нагреваться характеризуют *теплоемкостью*.

> Количество теплоты, необходимое для нагревания 1 моль вещества на 1 градус, называется **молярной теплоемкостью**.

Теплоемкость зависит от температуры, причем довольно сложным образом, а при температуре фазовых переходов меняется скачком (рис. 1.5). В расчетах обычно используют теплоемкость при постоянном давлении (c_p):

$$c_p = \mathrm{d}H/\mathrm{d}T \qquad (1.7)$$

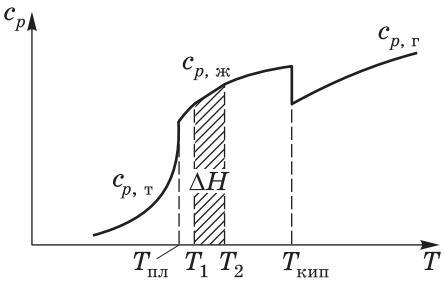


Рис. 1.5. Зависимость теплоемкости от температуры

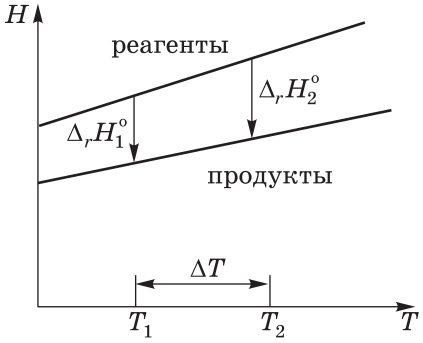


Рис. 1.6. Изменение $\Delta_r H^\circ$ при изменении температуры

При увеличении температуры от T_1 до T_2 изменение энтальпии равно площади под кривой $c_p(T)$ или:

$$H_{T_2} = H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} c_p \mathrm{d}T + \sum \Delta_{ф.п.} H \qquad (1.8)$$

Здесь $\sum \Delta_{ф.п.} H$ — сумма изменений энтальпии при фазовых переходах, происходящих в заданном интервале температур.

С увеличением температуры энтальпия веществ всегда растет, но изменение энтальпии реакции $\Delta_r H^\circ$ изменяется незначительно (рис. 1.6). Поэтому в дальнейшем при расчетах можно пренебречь изменением энтальпии реакции при изменении температуры, что очень упростит расчетные задачи.

Пример 1. Для реакции образования нитрозилхлорида

$$2NO(г) + Cl_2(г) \rightarrow 2NOCl(г)$$

определите $\Delta_r H^\circ$ при температурах 298 К и 398 К; определите также изменение энтальпии хлора при нагревании от 298 до 398 К.

	NO(г)	**Cl_2(г)**	**NOCl(г)**
$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль	91,26	0	52,59
c_p, Дж/(моль·К)	29,86	33,93	39,37

Решение. Согласно закону Гесса (1.6): $\Delta_r H^\circ_{298} = 2 \cdot 52{,}59 - 2 \cdot 91{,}26 = -77{,}34$ кДж. При увеличении температуры реакции энтальпия об-

разования каждого компонента увеличивается. Например, для хлора при условии, что c_p не зависит от температуры:

$$\Delta H^\circ = c_p \cdot (T_2 - T_1) = 33{,}93 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \cdot 100 \text{ К} = 3393 \text{ Дж/моль}$$

Для реакции при температуре 398 К используем уравнение (1.8):

$$\Delta_r H^\circ_{398} = \Delta_r H^\circ_{298} + [2c_p(\text{NOCl}) - 2c_p(\text{NO}) - 2c_p(\text{Cl}_2)] \cdot (T_1 - T_2) =$$

$$= -77340 - 1491 = -78831 \text{ Дж}$$

Таким образом, повышение температуры на 100 К приводит к уменьшению изменения энтальпии реакции всего на 2%.

Пример 2. Определите энергию связи C═O в молекуле CO_2, если известно, что $\Delta_f H^\circ(CO_2) = -393{,}5$ кДж/моль, $\Delta_{ат} H^\circ(C) = 716{,}7$ кДж/моль, $\Delta_{дисс} H^\circ(O_2) = 498{,}4$ кДж/моль. Постройте энтальпийную диаграмму.

Решение. Энтальпия реакции $CO_2(г) \rightarrow C(г) + 2O(г)$ соответствует энергии разрыва двух связей C═O.

$$C(т) + O_2(г) \rightarrow CO_2(г) \qquad \Delta_f H^\circ$$

$$C(т) \rightarrow C(г) \qquad \Delta_{ат} H^\circ$$

$$O_2(г) \rightarrow 2O(г) \qquad \Delta_{дисс} H^\circ$$

$$\Delta_r H^\circ = 2E_{C=O} = \Delta_{ат} H^\circ + \Delta_{дисс} H^\circ - \Delta_f H^\circ = 1608{,}6 \text{ кДж}$$

$$E_{C=O} = 804{,}3 \text{ кДж}$$

Энтальпийная диаграмма приведена на рис. П.1.1

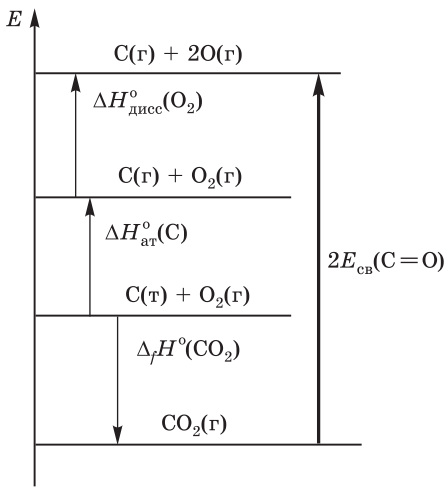


Рис. П.1.1. Энтальпийная диаграмма, иллюстрирующая расчет $E_{C=O}$ в молекуле CO_2

1.2. Энтропия. Второй закон термодинамики. Энергия Гиббса. Критерий самопроизвольности процесса

Теперь мы знаем, как, не прибегая к эксперименту, можно определить тепловой эффект химической реакции, но это не дает ответа на вопрос, пойдет ли процесс самопроизвольно, т. е. без воздействия извне, или он принципиально невозможен.

Если бросить щепотку поваренной соли в воду, соль растворится. Если открыть бутылку с газированной водой, оттуда выделится газ. Если к питьевой соде $NaHCO_3$ добавить уксусную кислоту CH_3COOH, произойдет бурное выделение углекислого газа CO_2. Все это примеры самопроизвольно протекающих процессов.

Принципиальную возможность протекания любого процесса регламентирует *второй закон* термодинамики. Но перед тем как привести формулировку второго закона термодинамики, надо познакомиться с еще одним фундаментальным свойством термодинамической системы — энтропией S. Это понятие ввел в конце XIX в. немецкий физик Р. Клаузиус[1].

Энтропия — это такое *свойство системы*, изменение которого *при обратимом процессе* численно равно отношению теплоты, выделившейся или затраченной в процессе, к температуре, при которой этот процесс протекает:

$$\Delta S = Q/T \qquad (1.9)$$

При $P = \text{const}$ $\Delta S = \Delta H/T$.

Рассмотрим реальную систему. Пусть при $T = 273$ К и $p = 1$ атм происходит плавление 1 моль льда. Энтропия этой системы увеличится на ΔS.

$$\Delta S = \Delta H_{\text{пл}}/T_{\text{пл}} = 6020 \text{ Дж/моль} : 273 \text{ К} = 22{,}05 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$$

Суть энтропии удалось понять много позже, после развития статистической термодинамики.

Представим, что на трех энергетических уровнях E_0, E_3 и E_6 (разница в энергии между уровнями $\Delta E = 3E$) находятся четыре частицы с общим запасом энергии $6E$. Такое условие можно осуществить двумя способами (рис. 1.7, *а*):

1) одна частица на уровне E_6 и три частицы на нулевом уровне E_0;
2) две частицы на уровне E_3 и две на нулевом E_0.

---

[1] Клаузиус писал: «Предлагаю назвать функцию S энтропией (от греч. *преобразование*). Я подобрал слово «энтропия», созвучное со словом «энтальпия», так как эти две функции настолько сходны по физическому смыслу, что созвучие названий кажется мне полезным».

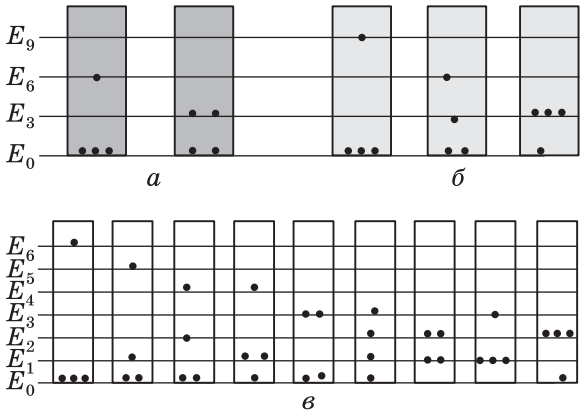


Рис. 1.7. Распределение частиц по энергии при разном общем запасе энергии (*а* и *б*), разном энергетическом зазоре ΔE между уровнями и одинаковом общем запасе энергии (*а* и *в*)

Для тех же четырех частиц и для того же расположения уровней ($\Delta E = 3E$), но при общем запасе энергии $9E$ вариантов расположения три (рис. 1.7, *б*).

Однако, если уровни энергии расположены более часто (разница в энергии между уровнями $\Delta E = 1E$), например E_0, E_1, E_2, E_3, E_4, E_5, E_6, число способов распределения четырех частиц при общем запасе энергии $6E$ увеличивается до девяти (рис. 1.7, *в*).

Из этих примеров видно, что, чем больше общий запас энергии или чем меньше энергетический зазор (ΔE) между уровнями, тем больше вариантов распределения частиц.

Каждое распределение частиц по энергетическим уровням называют *микросостоянием*, а набор всех возможных микросостояний реализует *макросостояние системы*. В системе из четырех частиц с запасом энергии $6E$ при $\Delta E = 3E$ макросостояние реализуется двумя микросостояниями, при $\Delta E = 1E$ — девятью микросостояниями. Число микросостояний (способов реализации макросостояния) характеризует *термодинамическую вероятность*[1]. Энтропию можно отождествить с термодинамической вероятностью: чем больше способов реализации макросостояния, тем больше энтропия. Поэтому *энтропию считают мерой неупорядоченности системы*. Вероятностный смысл энтропии установил Л. Больцман, который предложил формулу

$$S = k \ln q_{U,V} \tag{1.10}$$

[1] В отличие от математической вероятности термодинамическая вероятность может быть существенно больше 1.

где $q_{U,V}$ — термодинамическая вероятность данного состояния системы при запасе внутренней энергии U и объеме V; k — постоянная Больцмана, $k = 1{,}38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К.

В реальном веществе частицы (атомы, ионы) совершают колебательное, вращательное и поступательное движение, причем полная энергия частицы может принимать только дискретные значения (уровни энергии). Для колебательной, вращательной и поступательной энергии частоту расположения уровней с разностью энергии ΔE оценивают как $\Delta E_{кол} : \Delta E_{вр} : \Delta E_{пост} = 1 : 10^{-3} : 10^{-6}$ (ср. рис. 1.7, *а* и *в*). Поэтому энтропия кристаллического вещества, где частицы могут только колебаться относительно положения равновесия, гораздо меньше энтропии жидкости, где при том же общем запасе энергии частицы еще и вращаются. У газов самая большая энтропия, поскольку там частицам доступны все три вида движения.

В идеальном кристалле при абсолютном нуле атомы находятся в единственном, самом низком энергетическом состоянии, вероятность которого 1, отсюда для идеального кристалла энтропия равна нулю. На основании этого можно сформулировать **третий закон термодинамики**, или **постулат Планка:**

> *энтропия идеального кристалла* индивидуального вещества при температуре абсолютного нуля (0 К) *равна нулю*.

Таким образом, каждому веществу можно приписать абсолютное значение энтропии. Конечно, энтропию веществ не рассчитывают по уравнению Больцмана (1.10). Для этого используют уравнения классической термодинамики.

Рассмотрим, как изменяется энтропия некоторого вещества при нагревании (рис. 1.8). При повышении температуры от 0 К до температуры плавления $T_{пл}$ энтропия кристалла увеличивается благодаря доступности все более высоких уровней колебательной энергии (ср. с рис. 1.7, *б*). Энтропия системы при постоянном

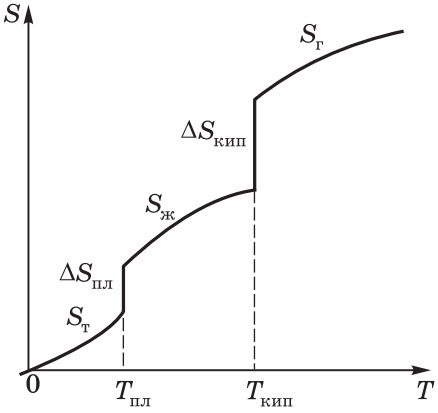


Рис. 1.8. Зависимость энтропии от температуры

давлении и при обратимом нагревании в этом интервале температур с учетом формул (1.9) и (1.7) может быть рассчитана по уравнению

$$S_{T_2} = S_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p}{T}\, \mathrm{d}T \qquad (1.11)$$

По достижении температуры плавления энтропия увеличивается скачком, поскольку в жидкой фазе возможно вращательное движение и число состояний возрастает. Плавление происходит при постоянной температуре, и прирост энтропии составляет

$$\Delta S_{\text{пл}} = \Delta H_{\text{пл}}/T_{\text{пл}} \qquad (1.12)$$

Далее до температуры кипения жидкости $T_{\text{кип}}$ изменение энтропии рассчитывается по уравнению (1.11). При температуре кипения энтропия испарения увеличивается скачком, причем $\Delta S_{\text{кип}} \gg \Delta S_{\text{пл}}$, так как число состояний с осуществлением поступательного движения резко возрастает. Затем происходит нагревание газа при постоянном давлении. Итак, для любого вещества энтропия при температуре T может быть рассчитана по формуле

$$S_T = S_0 + \int_0^{T_{\text{пл}}} \frac{c_{p,\text{т}}}{T}\, \mathrm{d}T + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} \frac{c_{p,\text{ж}}}{T}\, \mathrm{d}T + \int_{T_{\text{кип}}}^{T} \frac{c_{p,\text{г}}}{T}\, \mathrm{d}T + \sum \Delta H_{\text{ф.п.}}/T_{\text{ф.п.}} \qquad (1.13)$$

Стандартные энтропии S°_{298} (298 К и 1 атм) сведены в таблицы. Используя эти данные, можно рассчитать изменение энтропии в разных химических процессах, так как энтропия — это функция состояния и ее изменение не зависит от пути процесса [ср. с формулой (1.6)]:

$$\Delta_r S^\circ = \sum_j \nu_j S_j^\circ - \sum_i \nu_i S_i^\circ \qquad (1.14)$$

Для многих процессов изменение энтропии можно качественно оценить, используя следующие известные закономерности.

1. Энтропия всегда увеличивается при переходе вещества из конденсированного состояния (твердое вещество, жидкость) в газообразное, например:

$$\Delta S^\circ_{\text{исп},298}(\mathrm{H_2O}) = 118{,}64 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$$

$$\Delta S^\circ_{\text{субл},298}(\mathrm{I_2}) = 143{,}6 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$$

2. При переходе в раствор твердого и жидкого вещества энтропия увеличивается, причем тем больше, чем сильнее вещество диссоциирует в растворе, но при растворении газов энтропия уменьшается, например:

$$\Delta S^\circ_{\text{раств.},298}(\mathrm{NaCl(т)}) = 43 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$$

$$\Delta S^\circ_{\text{раств.},298}(\mathrm{HCl(г)}) = -131{,}5 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$$

3. Чем сложнее состав вещества, тем больше энтропия, например:

$$S^{\circ}_{298}(\text{CaO}) = 39{,}7 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$$

$$S^{\circ}_{298}(\text{CaCO}_3) = 92{,}9 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$$

4. В результате химической реакции энтропия увеличивается, если количество газообразных веществ в продуктах больше, чем в исходных веществах[1].

$$\text{NaHCO}_3(\text{т}) + \text{HCl(р-р)} \rightarrow \text{NaCl(р-р)} + \text{H}_2\text{O(ж)} + \text{CO}_2(\text{г})$$

$$\Delta_r S^{\circ} = S^{\circ}_{298}(\text{CO}_2(\text{г})) + S^{\circ}_{298}(\text{H}_2\text{O(ж)}) + S^{\circ}_{298}(\text{NaCl(р-р)}) - S^{\circ}_{298}(\text{NaHCO}_3(\text{т})) - S^{\circ}_{298}(\text{HCl(р-р)}) =$$

$$= 213{,}68 + 70{,}08 + 115{,}15 - 56{,}74 - 102{,}19 = 239{,}98 \text{ Дж/К}$$

Приведем одну из формулировок **второго закона термодинамики:**

> *в изолированных системах* самопроизвольно идут процессы, при которых происходит увеличение энтропии ($\Delta S_{\text{изол}} > 0$).

Процессы протекают самопроизвольно в сторону менее упорядоченного состояния (беспорядок увеличивается): соль растворяется в воде, из газированной воды выделяется газ, при действии кислоты бикарбонат натрия разлагается.

Однако для *неизолированных систем* наряду с изменением энтропии важное значение имеет также изменение энтальпии. Рассмотрим два примера, показывающие, что любая система стремится к минимуму энтальпии и максимуму энтропии. Приведем два примера.

1) Силан самовоспламеняется на воздухе:

$$\text{SiH}_4(\text{г}) + 2\text{O}_2(\text{г}) \rightarrow \text{SiO}_2(\text{т}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г})$$

В этой реакции энтропия уменьшается ($\Delta S < 0$), так как количество газообразных веществ в продуктах (2 моль) меньше, чем в исходных веществах (3 моль), но это экзотермический процесс, и тепло выделяется: $\Delta H < 0$.

2) Нитрат аммония растворяется в воде. В этом эндотермическом процессе ($\Delta H > 0$) энтропия увеличивается: $\Delta S > 0$.

В термодинамике используется еще одна функция состояния — *энергия Гиббса G*, которая связывает энтальпию и энтропию: $G \equiv H - TS$. Изменение энергии Гиббса ΔG определяет

---

[1] Следует отметить, что для ионов S°_{298} и $\Delta_f H^{\circ}_{298}$ определяют относительно величин для H^+(р-р): $S^{\circ}_{298}(\text{H}^+\text{(р-р)}) = 0$ и $\Delta_f H^{\circ}_{298}(\text{H}^+\text{(р-р)}) = 0$, поэтому для некоторых ионов металлов $S^{\circ}_{298}(\text{M}^{+n}\text{(р-р)}) < 0$.

направление самопроизвольного процесса при постоянной температуре и давлении.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad (1.15)$$

Для самопроизвольных процессов $\Delta G < 0$.

Смысл ΔG можно понять, если обратиться к *объединенному* первому и второму закону термодинамики [формулы (1.3) и (1.9)]. Для обратимого процесса при постоянных давлении и температуре в полезную работу E может превратиться только часть внутренней энергии, равная изменению энергии Гиббса[1]:

$$E = \Delta U + P\Delta V - T\Delta S = \Delta G \qquad (1.16)$$

Под полезной работой E понимают работу по перемещению масс в системе, в том числе химические превращения. Если в систему добавить 1 моль вещества i, энергия Гиббса системы изменится на величину, которая называется *молярной энергией Гиббса* $\bar{G}_i$ или *химическим потенциалом* μ_i. Химический потенциал — фундаментальное свойство вещества.

$$\bar{G}_i = (\mathrm{d}G/\mathrm{d}n)_{P,T} = \mu_i \qquad (1.17)$$

При самопроизвольном протекании процесса массы веществ перераспределяются и энергия Гиббса изменяется до тех пор, пока не достигнет минимума. На рис. 1.9 представлена зависимость энергии Гиббса от соотношения количеств реагентов.

Состояние системы, для которого $\Delta G = 0$, *называют равновесием*. Для различного типа систем условия самопроизвольного протекания процессов и условия равновесия представлены в общем виде в табл. 1.2.

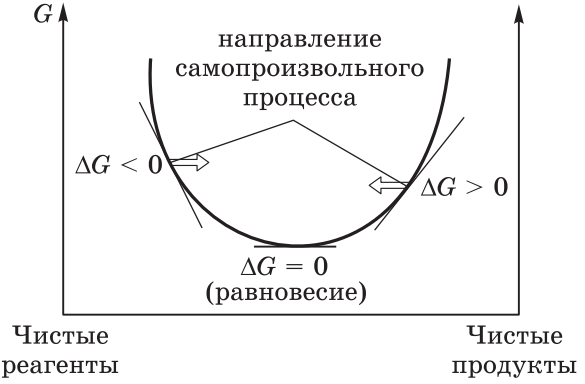


Рис. 1.9. Изменение энергии Гиббса при изменении соотношения реагентов

[1] Для процесса при постоянном объеме пользуются термодинамической функцией, которая называется *энергией Гельмгольца* F: $F \equiv U - TS$.

Таблица 1.2. Критерии возможности самопроизвольного протекания процессов

Тип системы	Изолированная система	Неизолированная система	
		P, T = const	V, T = const
Функция состояния	S	G	F
Изменение функции состояния	$\Delta S = Q/T$ для обратимых процессов	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	$\Delta F = \Delta U - T\Delta S$
Критерий самопроизвольного протекания процесса	$\Delta S > 0$	$\Delta G < 0$	$\Delta F < 0$
Условие равновесия	$\Delta S = 0$ (максимум S)	$\Delta G = 0$ (минимум G)	$\Delta F = 0$ (минимум F)

Какой процесс может идти самопроизвольно? Для ответа на этот вопрос необходимо определить ΔG в реальных условиях, т. е. при заданных температуре и парциальных давлениях газов или концентрациях реагентов. Однако прежде всего надо определить стандартное изменение энергии Гиббса ΔG°_T, это делают так же, как для изменения энтальпии ΔH и энтропии ΔS.

Первый способ. Для разных веществ стандартные изменения энергии образования Гиббса $\Delta_f G^\circ_{j\,298}$, как и энтальпии образования и энтропии, сведены в таблицы[1]. По этим данным можно рассчитать изменение энергии Гиббса в любой реакции:

$$\Delta_r G^\circ_{298} = \sum_j \nu_j \Delta_f G^\circ_{j\,298} - \sum_i \nu_i \Delta_f G^\circ_{i\,298} \qquad (1.18)$$

Например:

$$Fe_2O_3(т) + 3CO(г) \rightarrow 2Fe(т) + 3CO_2(г)$$

$$\Delta_r G^\circ_{298} = 3\Delta_f G^\circ_{298}(CO_2) - 3\Delta_f G^\circ_{298}(CO) - \Delta_f G^\circ_{298}(Fe_2O_3) =$$

$$= 3 \cdot (-394{,}37) - 3 \cdot (-137{,}15) - (-740{,}34) = -31{,}32 \text{ кДж}$$

Второй способ. Для некоторых реакций $\Delta_r G^\circ_{298}$ известны, например:

$$CO(г) + 0{,}5O_2(г) \rightarrow CO_2(г) \qquad \Delta_r G^\circ_1 = -257{,}22 \text{ кДж}$$

$$4Fe(т) + 3O_2(г) \rightarrow 2Fe_2O_3(т) \qquad \Delta_r G^\circ_2 = -1480{,}68 \text{ кДж}$$

---

[1] Для простых веществ $\Delta_f G^\circ_{298} = 0$.

Тогда для реакции:

$$Fe_2O_3(т) + 3CO(г) \rightarrow 2Fe(т) + 3CO_2(г)$$

$$\Delta_r G^\circ_{298} = 3 \cdot \Delta_r G^\circ_1 - 0{,}5 \cdot \Delta_r G^\circ_2 =$$
$$= 3 \cdot (-257{,}22) - 0{,}5 \cdot (-1480{,}68) = -31{,}32 \text{ кДж}$$

Третий способ. Сначала для данного процесса рассчитывают $\Delta_r H^\circ_{298}$ и $\Delta_r S^\circ_{298}$, а затем $\Delta_r G^\circ_{298}$ по формуле:

$$\Delta_r G^\circ_{298} = \Delta_r H^\circ_{298} - 298\, \Delta_r S^\circ_{298} \qquad (1.19)$$

Этот способ позволяет узнать, как изменится знак $\Delta_r G^\circ_T$ при разных температурах. Изменения $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$ с температурой незначительны (см. разд. 1.1) и в некотором интервале температур их можно не учитывать. Для восстановления оксида железа монооксидом углерода:

$$\Delta_r H^\circ_{298} = -26{,}78 \text{ кДж} = -26\,780 \text{ Дж}$$

$$\Delta_r S^\circ_{298} = 15{,}18 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta_r G^\circ_{298} = -26\,780 - 298 \cdot 15{,}18 = -31\,303 \text{ Дж}$$

В стандартных условиях ($p(CO) = p(CO_2) = 1$ атм) при любых температурах эта реакция термодинамически вероятна, так как $\Delta_r H^\circ < 0$, а $\Delta_r S^\circ > 0$. Для других реакций, когда ответ о самопроизвольности протекания неоднозначен ($\Delta_r H^\circ > 0$, но $\Delta_r S^\circ > 0$ или $\Delta_r H^\circ < 0$, но $\Delta_r S^\circ < 0$), следует учитывать, что при высоких температурах основную роль играет энтропийный фактор, а при низких — энтальпийный (рис. 1.10, табл. 1.3).

Таблица 1.3. Вероятность самопроизвольного протекания реакций

Возможные комбинации $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$	Вероятность самопроизвольной химической реакции	Пример
$\Delta_r H^\circ > 0$ $\Delta_r S^\circ > 0$	Реакция возможна при высоких температурах	$2MnO_2(т) \rightarrow Mn_2O_3(т) + 0{,}5O_2(г)$
$\Delta_r H^\circ > 0$ $\Delta_r S^\circ < 0$	Реакция невозможна при любых температурах	$Cl_2(г) + 0{,}5\,O_2(г) \rightarrow Cl_2O(г)$
$\Delta_r H^\circ < 0$ $\Delta_r S^\circ < 0$	Реакция возможна при низких температурах	$2NO(г) + O_2(г) \rightarrow 2NO_2(г)$
$\Delta_r H^\circ < 0$ $\Delta_r S^\circ > 0$	Реакция возможна при любых температурах	$C(т) + O_2(г) \rightarrow 2CO(г)$

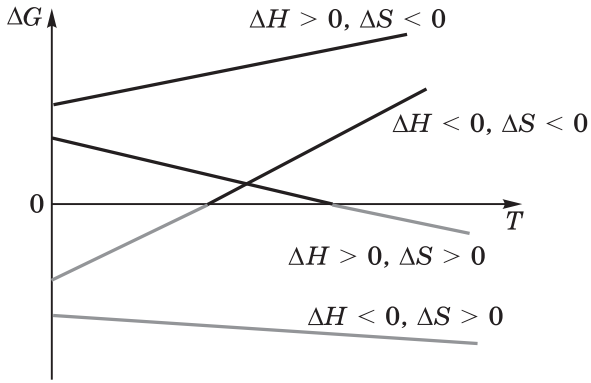


Рис. 1.10. Зависимость изменения энергии Гиббса от температуры

Знак при ΔG_T° (плюс или минус) еще не дает четкого ответа о термодинамической возможности протекания процесса в реальных (не стандартных) условиях, но из этих данных можно почерпнуть важную информацию.

1. $\Delta G_T^\circ \ll 0$. Эта реакция в реальных условиях термодинамически возможна. При $\Delta G_T^\circ \gg 0$ термодинамически возможна обратная реакция.
2. $\Delta G_T^\circ \leqslant 40$ кДж. Изменением условий (парциальных давлений, концентраций) можно изменить направление реакции.
3. $\Delta G_T^\circ = 0$. Это не значит, что в реальных условиях процесс равновесный.

Пример 3. Можно ли в стандартных условиях восстановить мышьяковую кислоту иодоводородной кислотой?

Решение. Используя табличные данные $\Delta_r H_{298}^\circ$ и S_{298}°, рассчитаем $\Delta_r G_{298}^\circ$ реакции:

$$H_3AsO_4(\text{р-р}) + 2HI(\text{р-р}) \rightarrow I_2(\text{т}) + H_3AsO_3(\text{р-р}) + H_2O(\text{ж})$$

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(H_2O(\text{ж})) + \Delta_f H^\circ(H_3AsO_3(\text{р-р})) - 2\Delta_f H^\circ(I^-(\text{р-р})) - \Delta_f H^\circ(H_3AsO_4(\text{р-р})) = (-285{,}8) + (-747{,}2) - 2 \cdot (-55{,}2) - (-902{,}5) = -20{,}10 \text{ кДж}$$

$$\Delta_r S^\circ = S^\circ(H_2O(\text{ж})) + S^\circ(H_3AsO_3(\text{р-р})) + S^\circ(I_2(\text{г})) - 2S^\circ(I^-(\text{р-р})) - S^\circ(H_3AsO_4(\text{р-р})) = 116{,}15 + 70{,}07 + 179{,}3 - 205{,}0 - 2 \cdot 111{,}3 = -62{,}07 \text{ Дж/К}$$

Напомним, что для ионов S_{298}° и $\Delta_f H_{298}^\circ$ определяют относительно соответствующих величин для H^+(р-р), которые приняты равными нулю: $S_{298}^\circ(H^+(\text{р-р})) = 0$, $\Delta_f H_{298}^\circ(H^+(\text{р-р})) = 0$. Поэтому для некоторых ионов металлов $S_{298}^\circ(M^{+n}(\text{р-р})) < 0$.

Теперь можно вычислить стандартное изменение энергии Гиббса:

$$\Delta_r G^\circ_{298} = \Delta_f H^\circ_{298} - 298\,\Delta_r S^\circ_{298} = -20\,100 - 298 \cdot (-62{,}07) = -1603 \text{ Дж}$$

Итак, в стандартных условиях эта реакция идет. Однако абсолютная величина $|\Delta G^\circ_{298}|$ — небольшое число. Поэтому при изменении условий, например при уменьшении концентрации H^+ (увеличение pH), можно изменить направление реакции — мышьяковистую кислоту окислить иодом.

1.3. Реальные условия. Константа равновесия

Далее рассмотрим, каким образом реальные условия могут влиять на возможность самопроизвольного протекания реакции, как надо менять условия, чтобы реакция была возможна, и какой выход реакции можно ожидать.

Для расчета нестандартных термодинамических функций надо ввести понятие *активности a*. Эта безразмерная величина показывает различия реального и стандартного состояний каждого компонента реакционной смеси. Энергию Гиббса расчитывают для стандартного состояния, используя активности веществ (табл. 1.4).

Для любого вещества зависимость молярной энергии Гиббса $\bar{G}_i$ [см. уравнение (1.17)] от реальных (нестандартных) условий при данной температуре:

$$\bar{G}_T = \bar{G}^\circ_T + RT \ln a \qquad (1.20)$$

Таблица 1.4. Стандартное состояние и активность при расчетах энергии Гиббса и константы равновесия

Вещества	Стандартное состояние	Активность
Газы (чистый или смесь)	Парциальное давление газа $p^\circ = 1$ атм	$a = p/p^\circ$
Жидкие или твердые вещества	Жидкое или твердое вещество, не содержащее примесей (не раствор)	$a = 1$
Растворители в случае разбавленного раствора	Чистый растворитель	$a \approx 1$
Вещества в растворе	Раствор с концентрацией 1 моль/л	Для разбавленных растворов $a \approx C$

Рассмотрим реакцию димеризации диоксида азота:

$$2NO_2(г) \rightleftarrows N_2O_4(г)$$

$$\Delta_r G_T = \bar{G}_T(N_2O_4) - 2\bar{G}_T(NO_2)$$

С учетом уравнения (1.20):

$$\Delta_r G_T = G_T^\circ(N_2O_4) + RT \ln a(N_2O_4) - 2 \cdot (G_T^\circ(NO_2) + RT \ln a^2(NO_2))$$

или в общем виде:

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\circ + RT \ln \frac{a_{N_2O_4}}{a^2_{NO_2}}$$

Для этой реакции $\Delta_r G^\circ_{298} = -5{,}38$ кДж. Рассмотрим два случая.

1) Пусть смешали NO_2 (p = 0,1 атм) и N_2O_4 (p = 0,2 атм). Тогда:

$$\Delta_r G_{298} = -5380 + 8{,}31 \cdot 298 \cdot \ln(0{,}2/0{,}1^2) = 2038 \text{ Дж}$$

При заданных условиях самопроизвольно идет обратная реакция — диссоциация N_2O_4.

2) При ином соотношении: NO_2 (p = 0,5 атм) и N_2O_4 (p = 0,1 атм):

$$\Delta_r G_{298} = -5380 + 8{,}31 \cdot 298 \cdot \ln(0{,}1/0{,}5^2) = -7649 \text{ Дж}$$

В этих условиях происходит димеризация NO_2. Реакция идет самопроизвольно, и отношение активностей $\Omega = \frac{a_{N_2O_4}}{a^2_{NO_2}}$ изменяется.

Итак, в первом случае уменьшается давление N_2O_4 и увеличивается давление NO_2, а во втором случае в системе происходят обратные изменения. Другими словами, отношение Ω характеризует текущие активности, которые меняются во времени, что приводит к другому значению $\Delta_r G_{298}$ (рис. 1.11). Изменения происходят до тех пор, пока система не приходит к равновесию, которое наступает при $\Delta_r G_{298} = 0$. В равновесной системе отношение

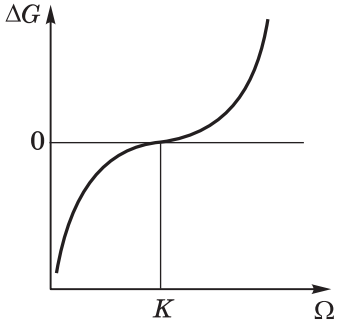


Рис. 1.11. Изменение $\Delta_r G$ в ходе реакции

активностей — постоянная величина и называется *константой равновесия K*.

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\circ + RT \ln \frac{a_{N_2O_4}}{a^2_{NO_2}} = 0$$

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln \frac{a_{N_2O_4}}{a^2_{NO_2}}$$

$$K = \frac{a_{N_2O_4}}{a^2_{NO_2}}$$

Таким образом, $\Delta_r G^\circ_{298}$ определяет величину константы равновесия K. Для димеризации диоксида азота $K = 8{,}78$ при 298 К.

В общем случае зависимость $\Delta_r G_T$ от реальных условий, т. е. *изотерму* химической реакции, записывают так:

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\circ + RT \ln \frac{\Pi_j a_j^{\nu_j}}{\Pi_i a_i^{\nu_i}} \qquad (1.21)$$

Константу равновесия рассчитывают из термодинамических функций по следующей формуле:

$$K = \exp \frac{-\Delta G_T^\circ}{RT} = \exp \frac{-\Delta H^\circ}{RT} \cdot \exp \frac{\Delta S^\circ}{R} \qquad (1.22)$$

Константа равновесия служит критерием полноты протекания реакции[1]: если $K \gg 1$, в равновесной смеси преобладают продукты реакции; если $K \ll 1$ — исходные вещества. Из формулы (1.22) следует, что константа равновесия зависит от температуры. Повышение температуры приводит к увеличению константы равновесия эндотермических процессов ($\Delta_r H^\circ > 0$), а в случае экзотермических процессов ($\Delta_r H^\circ < 0$) — к уменьшению. Величина K не меняется при изменении активности компонентов и давления. Однако на соотношение продуктов и реагентов (степень превращения), т. е. на положение равновесия, эти факторы влияют. Влияние реальных условий, при которых происходит процесс, на положение равновесия регламентируется **принципом Ле Шателье:**

> если на систему, находящуюся в равновесии, оказывать внешнее воздействие, положение равновесия смещается в сторону процесса, ослабляющего данное воздействие.

В табл. 1.5 показано, как влияет на положение равновесия изменение условий проведения процесса: температуры, давления и концентрации реагирующих веществ.

---

[1] Согласно закону действующих масс (закон Гульдберга–Вааге), при расчете констант равновесия K_c и K_p используют молярные концентрации (K_c), мольные доли или парциальные давления (K_p). В термодинамике константу равновесия K получают по формуле (1.22) с использованием активностей; это безразмерная величина.

Каким же образом можно изменять выход продуктов реакции? Вернемся к реакции димеризации диоксида азота: при повышении температуры содержание NO_2 увеличивается в реакционной смеси, так как $\Delta_r H^\circ < 0$, а при повышении давления положение равновесия смещается в сторону образования димера N_2O_4.

В заключение дадим ответы на ранее поставленные вопросы (разд. 1.3).

Определить вероятность самопроизвольного протекания процесса можно, рассчитав $\Delta_r G$ по формуле (1.21):

а) для стандартных термодинамических функций веществ используют табличные (справочные) данные ($\Delta_f H^\circ_{298}$, S°_{298}, $\Delta_f G^\circ_{298}$, c_p);

б) учитывают реальные условия процесса (температуру, активности компонентов).

Определить теоретический выход продуктов можно, рассчитав константу равновесия реакции по уравнению (1.22). Изменяя температуру, давление и концентрацию реагирующих веществ, можно смещать положение равновесия и тем самым управлять процессом.

По термодинамическим данным нельзя сделать вывод о механизме реакции и оценить ее скорость.

Представленный выше подход к описанию равновесных процессов применим к фазовым равновесиям, кислотно-основным равновесиям, равновесиям в окислительно-восстановительных реакциях.

Таблица 1.5. Влияние различных факторов на положение равновесия

Внешнее воздействие	Величина константы равновесия	Изменение состава реакционной смеси	Примечание
Увеличение температуры	Изменяется	В сторону продуктов эндотермической реакции	Влияние тем сильнее, чем больше абсолютная величина энтальпии $\lvert\Delta H\rvert$
Увеличение давления	Не изменяется	В сторону уменьшения количества газов	Важно для реакций с участием газообразных веществ
Увеличение концентрации одного или нескольких веществ	Не изменяется	В сторону расходования добавленных веществ	Особенно важно для реакций в растворе
Уменьшение концентрации веществ	Не изменяется	В сторону образования израсходованных веществ	Особенно важно для реакций в растворе

Пример 4. Определите степень диссоциации молекулы Br_2 при температуре 1027 °С и общем давлении 0,5 атм, используя следующие данные:

Br_2(г)	Br(г)
$\Delta_f H^\circ_{298} = 30{,}9$ кДж/моль	$\Delta_f H^\circ_{298} = 111{,}8$ кДж/моль
$S^\circ_{298} = 245{,}5$ Дж/(моль · К)	$S^\circ_{298} = 186{,}9$ Дж/(моль · К)

Решение. Рассчитаем $\Delta_r G^\circ_{298}$ для реакции Br_2(г) → 2Br(г) в предположении, что $\Delta_r H^\circ_{298}$ и $\Delta_r S^\circ_{298}$ не зависят от температуры:

$$\Delta_r G^\circ_{298} = 192\,700 - 1300 \cdot 128{,}3 = 25\,910 \text{ Дж}$$

Теперь по формуле (1.22) вычислим константу равновесия:

$$K = e^{-25\,910/1300 \cdot 8{,}31} = 0{,}09$$

$K = a^2_{Br}/a_{Br_2}$, для газа $a = p/p^\circ$. Активность газов выражают через парциальное давление (в атмосферах), $p_i = (n_i/\sum n) \cdot P_{общ}$. Если было C моль Br_2 и диссоциировало x моль Br_2, то состав конечной смеси: $2x$ моль Br + $(C - x)$ моль Br_2; общее число молей в смеси:

$$C - x + 2x = C + x$$

Следовательно, $p(Br_2) = P \cdot (C - x)/(C + x)$ и $p(Br) = P \cdot 2x/(C + x)$. Подставим эти выражения в формулу константы равновесия:

$$K = 4x^2P/(C^2 - x^2)$$

Запишем степень превращения как отношение количества прореагировавших частиц к исходному количеству вещества:

$$\alpha = x/C$$

$$\alpha = \sqrt{K/(4P + K)} = 0{,}21$$

Итак, при температуре 1027 °С и общем давлении 0,5 атм около 21% молекул брома распадается на атомы.

1.4. Фазовые равновесия

К фазовым равновесиям относят следующие процессы:

- плавление

$$Na(т) \rightleftarrows Na(ж)$$

- испарение

$$Br_2(ж) \rightleftarrows Br_2(г)$$

- растворение (веществ)

$$NaCl(т) + H_2O \rightleftarrows NaCl(р\text{-}р)$$

- полиморфные превращения

$$Sn(белое) \rightleftarrows Sn(серое)$$

Равновесие при фазовых превращениях наступает при $\Delta_r G = 0$. Любое равновесие обязательно характеризуется следующими параметрами: температура T, давление P и концентрация компонентов x (обычно в мольных долях, $x_i = n_i/\sum n$). Например, для процесса испарения воды $H_2O(ж) \rightleftarrows H_2O(г)$ при температуре T давление водяного пара можно рассчитать по формуле [см. уравнения (1.21) и (1.22)]:

$$p_{H_2O}\ (атм) = \exp\left\{-\frac{\Delta H_{исп} - T\Delta S_{исп}}{RT}\right\}$$

Функция $p = f(T)$ определяет условия, при которых жидкая вода находится в равновесии с насыщенным паром. Для графического представления условий фазовых равновесий используют *фазовые диаграммы*.

В неорганической химии часто приходится искать ответы на вопросы, имеющие практическое приложение. Как с помощью фазовых диаграмм получить информацию о взаимодействии веществ? Или при каких условиях можно выделить вещество в чистом виде? Можно ли изменять концентрацию раствора NaCl и температуру так, чтобы раствор остался ненасыщенным? Или, если над равновесной смесью Cu_2O и CuO изменяется давление кислорода, останутся ли в смеси оба оксида? Для ответа на эти вопросы надо рассчитать *число степеней свободы* С — число независимых параметров (температура, давление, концентрация), которые могут быть изменены без изменения числа фаз в системе.

При описании фазовых равновесий используют понятия независимого компонента и фазы. Определим эти понятия и обсудим их на примерах, которые упомянуты выше.

Фаза (Ф) — часть равновесной системы, имеющая одинаковые термодинамические свойства.

Например, пусть имеется ненасыщенный водный раствор соли; в этой системе две фазы — жидкая (раствор) и газообразная (водяной пар). В системе $Cu_2O — CuO — O_2$ три фазы — два твердых оксида и газообразный кислород. Система, состоящая из одной фазы, однофазная; это *гомогенная система*. Если в системе несколько фаз, такая система (по числу фаз) может быть двух-, трех- или многофазной; это *гетерогенная система*.

Вещества, которые необходимы и достаточны для определения состава и свойств любых фаз в системе, называют **независимыми**[1] **компонентами**.

В системе, где не происходит обратимых химических реакций, число вещества совпадает с числом компонентов. Напри-

[1] Далее будем называть их просто компонентами (К).

мер, раствор NaCl состоит из двух веществ — в этой системе два компонента: хлорид натрия и вода. Если в системе происходит химическая реакция, для определения фазового состава и свойств фаз необязательно знать все вещества, так как существуют уравнения, выражающие условия химического равновесия и связывающие их термодинамические параметры, например химические потенциалы. В общем случае число независимых компонентов определяют как разность общего числа веществ в системе и независимо протекающих химических реакций между ними. В системе Cu_2O — CuO — O_2 три вещества: оксид меди(+1), оксид меди(+2) и кислород связаны уравнением реакции:

$$2Cu_2O(т) + O_2(г) \rightarrow 4CuO(т)$$

В этой системе три вещества, но независимых компонентов только два, причем их выбор произволен: Cu_2O и CuO, CuO и O_2 или Cu_2O и O_2. По числу компонентов говорят об одно-, двух-, трехкомпонентных и т. д. системах.

В равновесной системе число степеней свободы, компонентов и фаз не может быть произвольным, а следует **правилу фаз Гиббса**:

> в равновесной системе с числом фаз Ф и компонентов К число степеней свободы С определяется по формуле[1]
>
> $$С = К + 2 - Ф$$

Тогда система ненасыщенный раствор хлорида натрия — водяной пар имеет две степени свободы:

$$С = К + 2 - Ф = 2 + 2 - 2 = 2$$

Это значит, что в некоторых пределах можно произвольно независимо изменять две переменные, например температуру и концентрацию, и при этом число фаз не изменится — соль не выпадет в осадок.

Система Cu_2O–CuO–O_2 имеет одну степень свободы:

$$С = К + 2 - Ф = 2 + 2 - 3 = 1$$

Здесь можно менять произвольно только один параметр. Заданному давлению пара соответствует определенная температура, поэтому, если при фиксированном давлении изменить температуру, состояние равновесия нарушится.

После обсуждения основных понятий переходим к *фазовым диаграммам* одно- и двухкомпонентных систем. Обсудим смысл

---

[1] Правило фаз в общем виде: $С = К + 2 - Ф - \alpha$, где α — число дополнительных условий (ограничений).

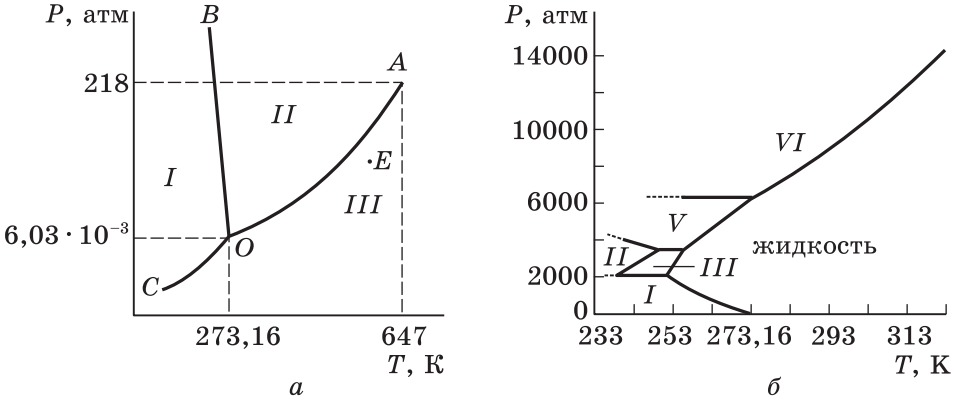


Рис. 1.12. *P–T*-диаграмма воды при низких (*а*) и высоких (*б*) давлениях

элементов диаграмм, т. е. линий, точек, плоскостей. Как определить области устойчивости фаз? Как изменится число и состав фаз при изменении температуры и давления? Фазовые диаграммы обычно изображают в координатах P–T–x, где x — мольная доля компонента.

Однокомпонентные системы. Рассмотрим фазовую диаграмму воды. В области температур и давлений, где практически нет диссоциации H_2O на простые вещества и атомы, это однокомпонентная система. P–T-диаграмма воды представлена на рис. 1.12. При давлениях ниже 1000 атм в данной системе возможны три двухфазных и одно трехфазное равновесия.

Двухфазные равновесия в однокомпонентной системе.

1. Испарение (конденсация): $H_2O(ж) \rightleftarrows H_2O(г)$. На диаграмме (рис. 1.12, *а*) это равновесие представлено линией *OA* — зависимость давления насыщенного пара от температуры, которую можно построить по экспериментальным данным. Для двухфазных равновесий применимо также уравнение Клаузиуса–Клайперона:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{ф.п.}}{T\Delta V_{ф.п.}} \qquad (1.23)$$

   В критической точке *A* между жидкостью и паром исчезают различия. Для воды $P_{крит} = 218$ атм, $T_{крит} = 647$ К.
2. Сублимация (кристаллизация из пара): $H_2O(т) \rightleftarrows H_2O(г)$. Это равновесие представлено линией *CO* — зависимость давления насыщенного пара от температуры, которую также можно построить по экспериментальным данным. Линия *CO* приходит в точку, соответствующую $T = 0$ К, $P = 0$.

3. Плавление (кристаллизация): $H_2O(т) \rightleftarrows H_2O(ж)$. Зависимость температуры плавления от внешнего давления (линия *OB*) можно определить экспериментально, измеряя температуру плавления льда, находящегося под давлением поршня. «Отрицательный» наклон ($dP/dT < 0$) линии *OB* обусловлен тем, что мольный объем льда больше мольного объема жидкой воды [см. уравнение (1.23), $\Delta V_{ф.п.} = V_ж - V_т < 0$].
Любая двухфазная однокомпонентная система имеет одну степень свободы. С = К + 2 − Ф = 1 + 2 − 2 = 1. На диаграммах двухфазные равновесия изображаются линиями.

Трехфазное равновесие в однокомпонентной системе.

$H_2O(т) \rightleftarrows H_2O(ж) \rightleftarrows H_2O(г)$. На *P–T*-диаграмме воды (рис. 1.12, *а*) трехфазное равновесие существует в тройной точке *O*, где пересекаются три линии двухфазных равновесий. Координата тройной точки — фундаментальная характеристика вещества: тройная точка воды $T = 273{,}16$ К и $P = 6{,}03 \cdot 10^{-3}$ атм. В состоянии трехфазного равновесия любая однокомпонентная система нонвариантна (не имеет степеней свободы. С = 0):

$$С = К + 2 - Ф = 1 + 2 - 3 = 0$$

На диаграмме состоянию трехфазного равновесия соответствует точка.

В однокомпонентной системе в областях *I*, *II* и *III* существует одна фаза: *I* — твердая фаза, *II* — жидкость, *III* — газовая фаза. Например, на диаграмме воды в точке *E* одна фаза — водяной пар и система имеет две степени свободы:

$$С = К + 2 - Ф = 1 + 2 - 1 = 2$$

В однокомпонентной системе могут сосуществовать несколько твердых фаз одного состава, отличающихся строением кристаллических решеток. При давлениях выше 2000 атм известны несколько модификаций льда (рис. 1.12, *б*). Разные твердые фазы одного состава называют *полиморфными модификациями*.

Пример 5. В вакуумированный баллончик объемом 1 л впрыснули 0,5 г воды и нагрели до 100 °С. Какой точке на фазовой диаграмме соответствует данная система? Как в этой системе (V = const) будет меняться давление и число фаз при понижении температуры?

Решение. Рассчитаем по уравнению Менделеева–Клайперона давление водяного пара в баллончике, если бы вся вода испарилась:

$$P = \frac{mRT}{M_r V} = 0{,}85 \text{ атм}$$

Известно, что при давлении 1 атм температура кипения воды 100 °С (373,16 К). Температура кипения вещества — это температура, при

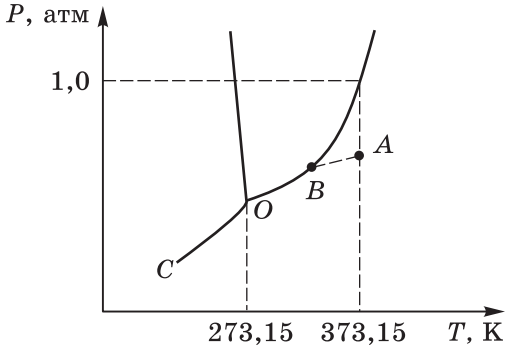


Рис. П.1.2. Изменение давления водяного пара при охлаждении (V = const)

которой давление его насыщенного пара равно внешнему давлению. В нашем случае давление водяного пара меньше давления ненасыщенного пара (при 100 °C давление насыщенного пара воды 1 атм). Следовательно, имеем однофазную систему (точка A на рис. П.1.2). При понижении температуры давление в сосуде уменьшается до тех пор, пока не станет равным давлению насыщенного пара воды (линия AB), при этом начнет конденсироваться вода. Далее при охлаждении давление уменьшается строго по линии BO, показывающей зависимость давления насыщенного пара воды от температуры. В точке O вода начнет замерзать — образуется лед, в равновесии находятся три фазы. Пока не замерзнет вся вода, температура сохраняется постоянной. Система нонвариантна, и, чтобы все три фазы остались в равновесии, нельзя изменить ни один параметр. Далее давление понижается по линии OC, и в баллончике находятся две фазы: лед и пар.

Двухкомпонентные системы. Для представления условий равновесия фаз в двухкомпонентной системе наряду с давлением и температурой надо указывать концентрацию x одного компонента (как правило, в мольных долях) и строить трехмерные P–T–x-диаграммы. Из-за сложности P–T–x-диаграмм используют их сечения, обычно сечения при $P = \text{const}$, т. е. $(T–x)_p$-диаграммы[1].

В двухкомпонентной системе можно выделить три основных типа взаимодействий компонентов.

1. Компоненты A и B имеют неограниченную взаимную растворимость, т. е. образуют непрерывный ряд растворов. Такие растворы образуют почти все газы, многие жидкости и довольно редко — твердые вещества. Можно утверждать, что в идеальных растворах отсутствуют предпочтительные взаимодействия атомов, энергии связи всех частиц близки: $E_{AA} \approx E_{BB} \approx E_{AB}$.

[1] Далее будем называть их просто T–x-диаграммами.

2. Компоненты не смешиваются друг с другом и не взаимодействуют. Такой случай реализуется, когда превалируют взаимодействия А–А и В–В, т. е. $E_{AA} \approx E_{BB} \gg E_{AB}$, что у твердых веществ совсем не редкость. Однако чаще в жидкой фазе существует непрерывный раствор, а в твердой — полная несмешиваемость компонентов.

3. Компоненты образуют химическое соединение — взаимодействие А–В предпочтительней, $E_{AA} \approx E_{BB} \ll E_{AB}$.

Системы с неограниченной растворимостью в газовой, жидкой и твердой фазах. Рассмотрим T–x-диаграммы двух систем: Bi — Sb с неограниченной растворимостью в области твердой и жидкой фаз и H_2O — HNO_3 с неограниченной растворимостью в области жидкой и газовой фаз. Подобные диаграммы широко используются при выборе условий очистки веществ (например, перегонкой, зонной плавкой).

T–x-диаграмма системы Bi — Sb представлена на рис. 1.13, где указаны температуры плавления чистых компонентов: $T_{пл}$(Bi) = 544 К и $T_{пл}$(Sb) = 903 К. В двухкомпонентных системах равновесные фазы имеют неодинаковый состав, поэтому на диаграмме точки *а* и *б* соединены двумя линиями, ограничивающими область (в виде лепестка) сосуществования двух фаз. Линии *авб* и *агб* соответствуют составам жидкости и равновесной твердой фазы. Например, при охлаждении расплава состава 50 мол.% Sb

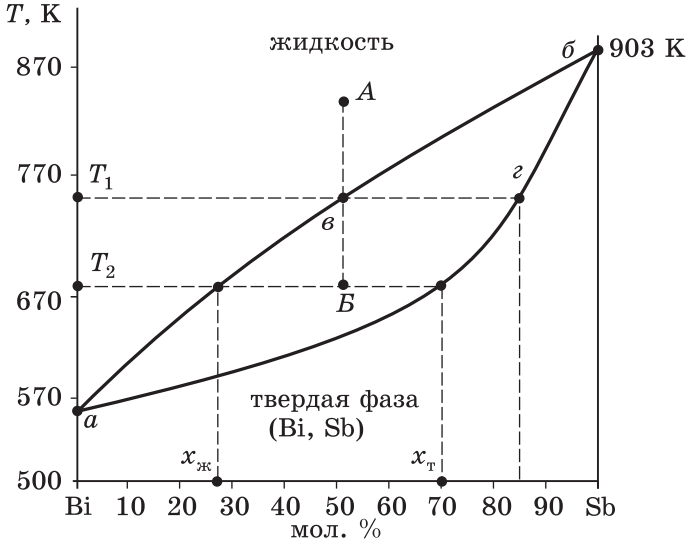


Рис. 1.13. T–x-диаграмма системы Bi — Sb

(точка *А*) при температуре T_1 = 753 К (точка *в*) кристаллизуется твердый раствор, состав которого, однако, не совпадает с составом исходного расплава, а содержит больше сурьмы, более тугоплавкого компонента. Состав этой твердой фазы лежит на линии *агб* — точка *г* (T_1 = 753 К, x = 86 мол. % Sb). Если этот же расплав, содержащий 50 мол. % Sb, охладить до T_2 = 673 К (точка *Б*) и выдержать до установления равновесия, образуются две фазы — жидкий раствор состава $x_ж$ = 28 мол. % Sb и твердый раствор состава $x_т$ = 71 мол. % Sb. Линия *ликвидуса авб* показывает зависимость температуры кристаллизации от состава, линия *солидуса агб* — зависимость температуры плавления от состава. На этой диаграмме нет области газовой фазы, так как температуры кипения и висмуса, и сурьмы очень высоки, значительно выше их температур плавления[1].

Рассмотрим диаграмму системы H_2O—HNO_3 (рис. 1.14), где присутствует газовая фаза. Вода и азотная кислота образуют друг с другом непрерывные растворы. Кроме того, видно, что на линии равновесных составов пара и жидкости *adcb* и *aecb* касаются в точке *c*, в точке *c* состав жидкости и пара одинаков, $x_ж = x_г$.

Растворы, в которых $x_ж = x_г$, называют *азеотропной смесью* (азеотропом).

В системе H_2O—HNO_3 азеотроп состава 37,2 мол.% (68,4 масс. %) HNO_3 при P = 1 атм кипит при 393,65 К (120,5 °С).

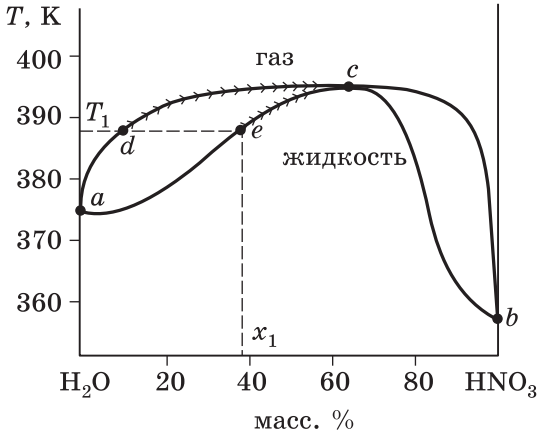


Рис. 1.14. *T–x*-диаграмма системы H_2O—HNO_3

[1] Диаграммы, на которых из-за большого различия температур плавления и кипения веществ нет области газовой фазы, называют *диаграммами конденсированного состояния*.

В точке кипения азеотропа система не имеет степеней свободы (нонвариантна), поскольку накладывается два дополнительных условия: 1) P = const (сечение при постоянном давлении P–T–x-диаграммы)[1]; 2) состав жидкости совпадает с составом пара ($x_ж = x_г$).

$$С = К + 2 - Ф - \alpha = 2 + 2 - 2 - 2 = 0$$

Как эту диаграмму можно использовать в экспериментальной работе? Допустим, необходимо получить азотную кислоту высокой концентрации (> 70 масс. %). Можно ли это сделать перегонкой разбавленной (например, 40%-й) кислоты? При нагревании 40%-й азотной кислоты (состав x_1) кипение наступает при температуре T_1 (точка e). При этом образуется пар состава d, т. е. в этом паре содержание HNO_3 меньше, чем в исходном растворе. Таким образом, при перегонке состав жидкости в перегонной колбе обогащается HNO_3: состав жидкости изменяется по линии ec, а состав отгоняемого пара — по линии dc. По достижении жидкостью состава азеотропа (c) перегонка продолжается без изменения состава жидкости и пара. Таким образом, перегонкой 40%-й азотной кислоты нельзя получить азотную кислоту с концентрацией HNO_3 больше, чем в азеотропной смеси.

Системы эвтектического типа с неограниченной растворимостью в жидкой фазе и ограниченной растворимостью в твердой фазе. Рассмотрим систему KBr — LiBr (рис. 1.15). Когда растворимость компонентов в твердой фазе мала (< 0,5 мол.%), область, соответствующая данной фазе, вырождается в линию. При добавлении бромида лития в расплав KBr (и наоборот) температура начала кристаллизации уменьшается. Зависимость температуры кристаллизации от состава (линия ликвидуса) представлена кривыми ab_1b_2E и Ec. Линию ab_1b_2E можно определить как температурную зависимость растворимости твердого KBr в расплаве KBr + LiBr (состав насыщенного раствора). При охлаждении расплава состава x_1 (точка A) до температуры T_1 (точка b_1) сначала кристаллизуется бромид калия. Если этот расплав охладить до температуры T_2 (точка $Б$) и выдержать до установления равновесия, получим двухфазный образец: KBr(т) + расплав (точка b_2) состава x_2 (ср. рис. 1.14). При дальнейшем охлаждении вплоть до $T_{эвт}$ (точка f) кристаллизуется бромид калия, а расплав обогащается бромидом лития, причем состав расплава меняется по линии ликвидуса до точки E. В точке *эвтектики* E расплав насыщен по броми-

[1] Ограничение P = const существует для всех $(T–x)_p$-диаграмм.

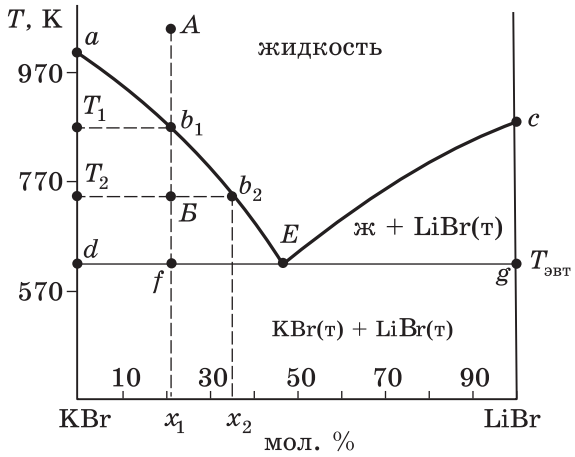


Рис. 1.15. *T–x*-диаграмма системы KBr — LiBr

ду калия и бромиду лития и кристаллизуется вторая твердая фаза — бромид лития LiBr. Ниже температуры $T_{эвт}$ образец содержит две твердые фазы KBr(т) и LiBr(т). На диаграмме в области, ограниченной линиями *aE* и *dE*, сосуществуют две фазы: KBr(т) и расплав.

Аналогичные рассуждения справедливы для процесса кристаллизации LiBr в области составов, ограниченной линией ликвидуса *cE*, — в области *cEgE* сосуществуют две фазы: LiBr(т) и расплав. Ниже температуры $T_{эвт}$ во всей области составов сосуществуют две твердые фазы: KBr(т) и LiBr(т).

Системы с химическим соединением, плавящимся без разложения (конгруэнтно). Во многих бинарных системах компоненты взаимодействуют с образованием соединений, и на этих диаграммах появляется область существования соединения. Если растворимость исходных компонентов в соединении мала, область новой твердой фазы (соединения) вырождается в вертикальную линию.

Рассмотрим диаграмму системы KCl — $ZrCl_4$ (рис. 1.16), где образуется соединение K_2ZrCl_6, состав которого изображается вертикалью от точки *A* (33,3 мол. % $ZrCl_4$); $T_{пл}(K_2ZrCl_6)$ 1073 К. Диаграмму системы KCl — $ZrCl_4$ можно мысленно разделить на две диаграммы с простой эвтектикой: KCl — K_2ZrCl_6 и K_2ZrCl_6 — $ZrCl_4$ (см. рис. 1.15). На диаграмме бинарной системы KCl — $ZrCl_4$ показаны точки (*1–10*) в областях, где у системы различная степень свободы; точки охарактеризованы по фазовому составу в табл. 1.6 (рис. 1.16).

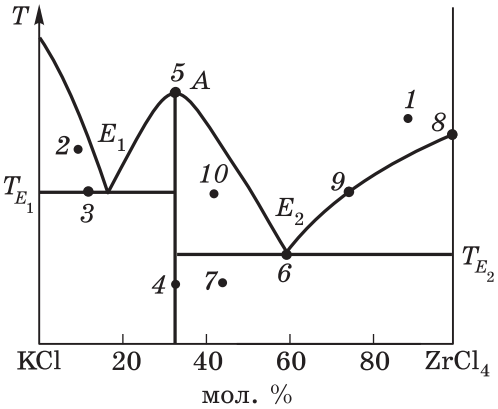


Рис. 1.16. *T–x*-диаграмма системы $KCl—ZrCl_4$

Таблица 1.6. Фазовый состав в точках фазовой диаграммы бинарной системы с соединением, без твердых растворов

Число степеней свободы (С)	Точка на диаграмме	Число фаз (Ф)	Состав равновесных фаз в точках *1–10*
2	Точка *1* — выше линии ликвидуса	1	Расплав (раствор), содержащий 90 мол. % $ZrCl_4$
	Точка *4* — на линии состава соединения	1	K_2ZrCl_6(т)
1	Точка *9* — на линии ликвидуса. Точки *2* и *10* — ниже линии ликвидуса, но до линии эвтектики	2	*9* — $ZrCl_4$(т) + ж *2* — KCl(т) + ж *10* — K_2ZrCl_6(т) + ж
	Точка *7* — ниже линии эвтектики	2	*7* — K_2ZrCl_6(т) + $ZrCl_4$(т)
0	Точка *6* — точка эвтектики. Точка *3* — на линии эвтектики	3	*6* — K_2ZrCl_6(т) + $ZrCl_4$(т) + ж *3* — KCl(т) + K_2ZrCl_6(т) + ж
	Точка *5* — температура плавления соединения K_2ZrCl_6. Точка *8* — температура плавления компонента $ZrCl_4$	2	*5* — K_2ZrCl_6(т) + ж[а] *8* — $ZrCl_4$(т) + ж[б]

[а] Кроме обычного условия P = const, имеется дополнительное условие конгруэнтного плавления, при этом $x_ж = x_т$. Поэтому в данном случае $\alpha = 2$.
Система нонвариантна: $С = К + 2 - Ф - \alpha = 2 + 2 - 2 - 2 = 0$.

[б] Однокомпонентная система состоит из чистого компонента.
Система нонвариантна: $С = К + 2 - Ф - \alpha = 1 + 2 - 2 - 1 = 0$.

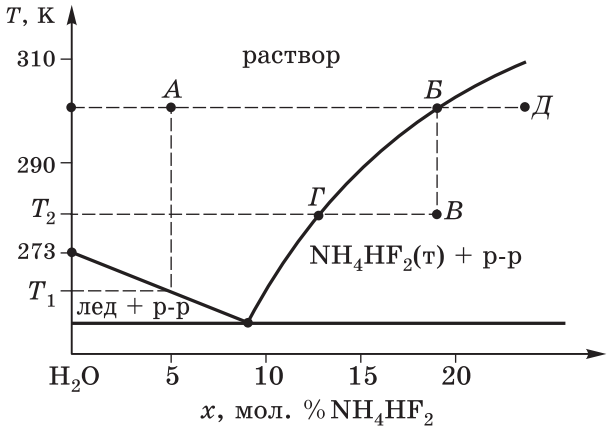


Рис. П.1.3. Фрагмент *T–x*-диаграммы системы H_2O — NH_4HF_2

Пример 6. На рис. П.1.3 представлен фрагмент фазовой диаграммы системы H_2O–NH_4HF_2. Укажите точку на диаграмме, которая при 303 К соответствует составу 50 г воды + 8,3 г NH_4HF_2. При какой температуре этот раствор начнет замерзать? Какая фаза в этих условиях кристаллизуется первой? Предложите два способа, как получить из этого раствора чистую соль, причем температуру нельзя повышать выше 303 К.

Решение. На диаграмме составы указаны в мол.% NH_4HF_2. Определим состав системы в мольных долях:

$$x = \frac{m_{\text{соли}}/M_{\text{соли}}}{m_{\text{соли}}/M_{\text{соли}} + m_{\text{воды}}/M_{\text{воды}}} = \frac{8{,}3 : 57}{8{,}3 : 57 + 50 : 18} = 0{,}05$$

В точке *А* — ненасыщенный раствор. При охлаждении этого раствора до линии ликвидуса ($T_1 = 265$ К) начнет кристаллизоваться лед, на линии ликвидуса сосуществуют две фазы: лед + раствор. Чтобы из раствора кристаллизовалась соль, необходимо попасть в двухфазную область NH_4HF_2(т) + раствор. Для этого есть два способа. 1) Например, для состава *А* выпарить воду до состава в точке *Б*, затем охладить смесь до T_2 (точка *В*). При температуре T_2 раствор содержит меньше соли (точка *Г*), разность составов *В* и *Г* — в осадке. 2) Выпарить воды больше, чем в первом случае, — до точки *Д*. При уменьшении количества воды содержание соли в растворе уменьшается и соль выпадет в осадок (разность составов Д и Б).

1.5. Равновесия в растворах. Кислотно-основные равновесия

Большинство химических реакций происходит в жидких средах, где реагирующие частицы (молекулы и ионы) весьма подвижны (высокая скорость диффузии) при ограниченном объеме

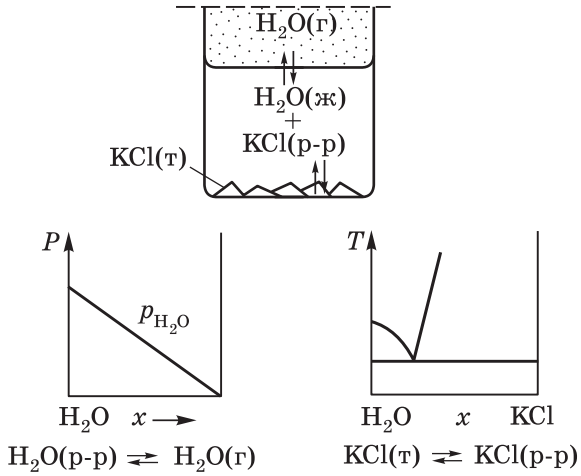


Рис. 1.17. Равновесия в насыщенном растворе соли

реакционной системы (ср. жидкий раствор, например, с газами). Системы, состоящие из нескольких компонентов, разнообразны: суспензии и эмульсии (размер частиц $d \sim 10^{-7}$ м), коллоидные растворы ($d \sim 10^{-9}$ м) и истинные растворы ($d \sim 10^{-10}$ м).

Раствор — гомогенная система переменного состава, состоящая из двух или более компонентов и продуктов их взаимодействия.

В дальнейшем мы сосредоточим внимание на водных растворах. Вначале рассмотрим фазовые равновесия в растворах (в разд. 1.4 мы рассматривали похожие фазовые диаграммы), а затем электролитическую диссоциацию в водных растворах.

Фазовые равновесия в растворах. Рассмотрим систему KCl — H_2O, где сосуществуют три фазы: твердый хлорид калия, его водный раствор и водяной пар над раствором (рис. 1.17). Нас интересуют два равновесия:

1. KCl(т) ⇄ KCl(р-р) (твердое вещество ⇄ жидкость). Концентрация насыщенного раствора зависит от температуры и меняется по линии ликвидуса (температурная зависимость растворимости KCl) на T–x-диаграмме KCl — H_2O.
2. В области очень разбавленных растворов:

$$H_2O(р\text{-}р) \rightleftarrows H_2O(г)$$

$$H_2O(р\text{-}р) \rightleftarrows H_2O(т)$$

Над раствором давление пара воды ниже, чем над чистым растворителем.

Способность вещества переходить в раствор зависит от свойств растворителя и растворенного вещества. Согласно законам тер-

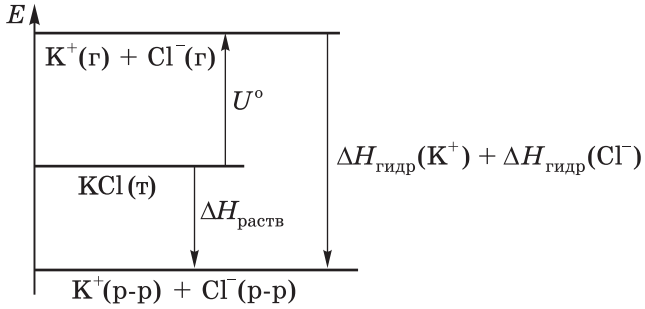


Рис. 1.18. Энтальпийная диаграмма, иллюстрирующая растворение кристаллических веществ

модинамики, процесса растворения вещества характеризуется изменением энергии Гиббса $\Delta G°$.

$$\Delta G°_{раств} = \Delta H°_{раств} - T\Delta S°_{раств}$$

При растворении газов (в жидкости) $\Delta S°_{раств} < 0$, а $\Delta H°_{раств} > 0$. Растворимость газов в жидкости уменьшается с увеличением температуры и понижением давления.

При переходе в раствор твердых веществ энтропия системы, как правило, увеличивается ($\Delta S°_{раств} > 0$) — возрастает неупорядоченность системы, и поэтому для $\Delta G°_{раств}$ весьма существенны величина и знак $\Delta H°_{раств}$. При растворении в воде кристаллических веществ $\Delta H°_{раств}$ зависит от соотношения энергии кристаллической решетки ($U°$) и суммы энтальпий гидратации ионов ($\Delta H°_{гидр}$). Чем больше $\Delta H°_{раств}$, тем больше $\Delta G°_{раств}$ и тем меньше растворимость вещества [см. уравнение (1.22)]. Энтальпийная диаграмма процесса растворения KCl в воде представлена на рис. 1.18.

Энергия кристаллической решетки (ионных кристаллов) обратно пропорциональна сумме ионных радиусов катиона и аниона: $U° \sim 1/(r_+ + r_-)$, а энтальпия гидратации ионов тем больше, чем меньше сумма обратных радиусов: $|\Delta H°_{гидр}| \sim 1/r_+ + 1/r_-$. Для растворимости вещества большое значение имеет соотношение радиусов ионов. При большом различии радиусов катиона и аниона вещество, как правило, хорошо растворяется в воде, а соли, состоящие из ионов с близкими радиусами, растворяются плохо. На рис. 1.19 представлены теплоты растворения галогенидов щелочных металлов в зависимости от разности $\Delta H°_{гидр}$ катиона и аниона, что коррелирует с разностью их ионных радиусов r_+ и r_-.

В теории растворов обязательно рассматривают следующие равновесия:

$$H_2O(р\text{-}р) \rightleftarrows H_2O(г)$$

$$H_2O(р\text{-}р) \rightleftarrows H_2O(т)$$

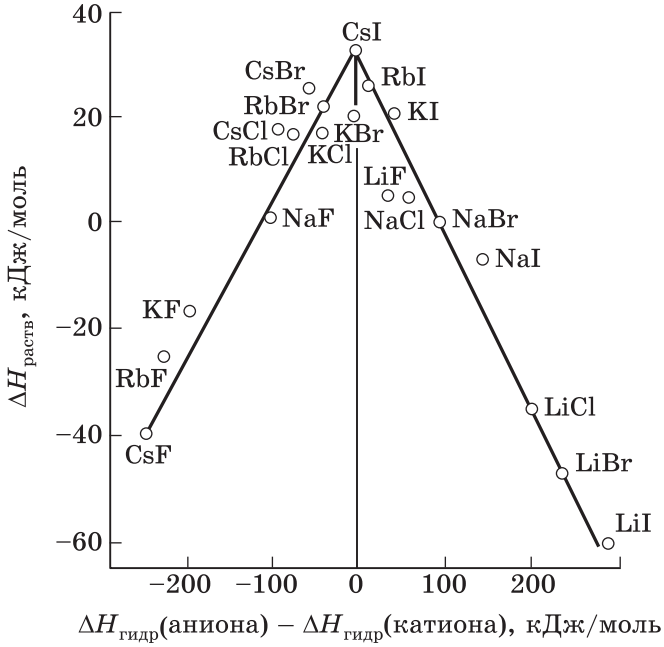


Рис. 1.19. Корреляция энтальпии растворения галогенидов щелочных металлов с разностью энтальпий гидратации ионов

Парциальное давление водяного пара над раствором всегда меньше, чем над чистой водой[1]. Для *идеальных растворов* понижение давления пара над раствором подчиняется **закону Рауля:**

относительное понижение давления пара растворителя В над раствором равно мольной доли растворенного вещества А:

$$\frac{P_{В}^{\circ} - P_{В}}{P_{В}^{\circ}} = x_{А} \qquad (1.24)$$

Здесь $P_{В}^{\circ}$ — давление пара чистого растворителя, $P_{В}$ — давление пара растворителя над раствором.

Идеальный раствор, где нет взаимодействий между частицами, неосуществим на практике. Однако свойства очень разбавленных растворов можно описать законом Рауля с достаточной точностью. Таким образом можно на качественном уровне объяснить, почему водные растворы солей замерзают при температуре ниже 0 °С, а кипят при температуре выше 100 °С.

Проиллюстрируем закон Рауля на *P–T*-диаграмме воды (рис. 1.20, *а*), где нанесена также температурная зависимость

[1] Этот вывод можно подтвердить, применив уравнение (1.21) для равновесия H_2O(р-р) $\rightleftarrows$ H_2O(г).

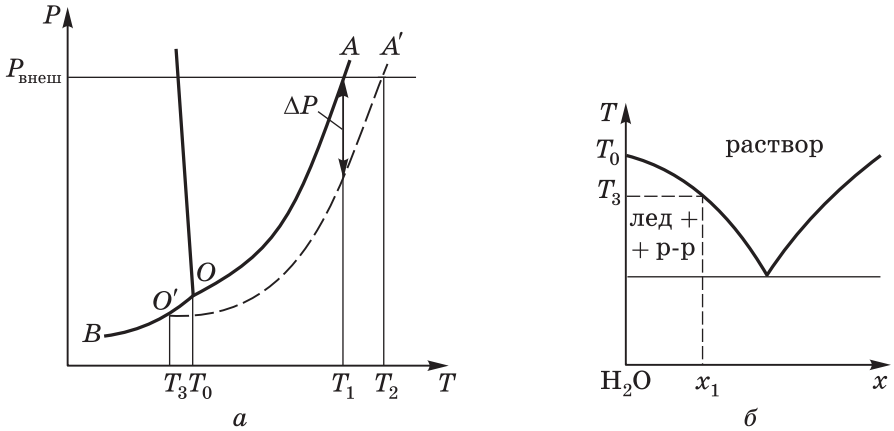


Рис. 1.20. *P–T*-диаграмма (*а*) и *T–x*-диаграмма (*б*) (иллюстрация закона Рауля)

давления насыщенного водяного пара над раствором: OA — давление насыщенного пара чистой воды, а $O'A'$ — давление водяного пара над раствором[1] с концентрацией растворенного вещества x_1. Согласно закону Рауля, при заданной температуре давление водяного пара над раствором на ΔP меньше, чем над чистой водой, причем ΔP увеличивается с концентрацией раствора.

Давление насыщенного пара растворителя над раствором достигает внешнего давления при более высокой температуре (для состава x_1 при температуре T_2), поэтому температура кипения растворов выше, чем чистого растворителя.

В области малых концентраций, где применим закон Рауля, из раствора ниже линии ликвидуса первым кристаллизуется лед (рис. 1.20, *б*). При образовании льда давление водяного пара над раствором равно давлению пара над чистым льдом (линия OB, рис. 1.20, *а*). Замерзание раствора состава x_1 происходит ниже температуры замерзания чистой воды, при температуре $T_3 < T_0 = 273{,}16$ К, что соответствует точке O'. Таким образом, у раствора по сравнению с чистым растворителем повышение температуры кипения ($\Delta T_{кип}$) и понижение температуры замерзания ($\Delta T_{зам}$) следуют из закона Рауля.

$$\Delta T_{кип} = Em$$
$$\Delta T_{зам} = Km \qquad (1.25)$$

где m — моляльная концентрация растворенного вещества (моляльная концентрация определяется как количество растворен-

[1] Линия $O'A'$ — проекция фрагмента $P–T–x$-диаграммы для $x = x_1$ на $P–T$-диаграмму воды.

ного вещества в молях в 1000 г растворителя), E — эбулиоскопическая константа, K — криоскопическая константа; константы E и K характеризуют растворитель и не зависят от природы растворенного вещества[1]. Для воды $K = 1{,}86$; $E = 0{,}52$.

Как уже говорилось, рассмотренные закономерности справедливы для идеальных растворов, но, введя поправку, их можно применять и в случае реальных растворов. Поправка на неидеальность называется *изотоническим коэффициентом* i, который получают расчетным путем как отношение измеренного свойства к вычисленной величине при условии идеальности раствора:

$$i = \Delta T_{\text{зам, реал}}/\Delta T_{\text{зам, ид}} = \Delta T_{\text{кип, реал}}/\Delta T_{\text{кип, ид}} = \Delta P_{\text{реал}}/\Delta P_{\text{ид}} \quad (1.26)$$

В идеальном растворе $i = 1$; при отклонении от идеальности изотонический коэффициент может отклоняться от 1 в любую сторону: $1 < i > 1$, что определяется взаимодействиями частиц в растворе, в том числе распадом веществ на ионы. Для растворов электролитов $i > 1$ — прямое доказательство электролитической диссоциации вещества в растворе.

Электролитическая диссоциация. До сих пор мы рассматривали процесс растворения без учета взаимодействий растворителя с растворенным веществом, просто считая раствор однородной жидкой фазой с определенной концентрацией растворенного вещества. В реальных растворах молекулы растворителя взаимодействуют с растворенным веществом[2]. Так, кристаллы хлорида калия, построенные из ионов K^+ и Cl^-, переходят в раствор в виде гидратированных ионов K^+(р-р) и Cl^-(р-р). При действии воды молекулярные соединения могут продуцировать ионы. Например, в растворах азотной кислоты образуются гидратированный ион водорода H_3O^+(р-р) (ион гидроксония) и NO_3^-(р-р).

Частичный или полный распад растворенного вещества на ионы под действием растворителя называют **электролитической диссоциацией**.

Электролитическую диссоциацию обычно характеризуют *степенью диссоциации* α, показывающей отношение числа диссоциированных частиц к общему числу молекул растворенного ве-

---

[1] Свойства раствора, которые не зависят от природы растворенного вещества, называются *коллигативными*. Наряду с понижением давления пара растворителя, понижением температуры замерзания и повышением температуры кипения растворов к коллигативным свойствам относится также *осмотическое давление*.

[2] Наше обсуждение касается водных растворов. Перейдя к другим растворителям, надо не забывать, что частицы растворенного вещества могут образовывать с растворителем ассоциаты — *сольваты*.

щества. Степень диссоциации зависит от природы растворенного вещества, природы растворителя (полярности молекул, диэлектрической проницаемости), температуры, концентрации раствора (чем меньше концентрация, тем больше α) и присутствия в растворе одноименных ионов (поэтому в растворе ацетата натрия уксусная кислота диссоциирует хуже, чем в чистой воде).

Степень диссоциации можно рассчитать двумя способами:

1) по изотоническому коэффициенту (для очень разбавленных растворов), если неидеальность обусловлена только распадом вещества на ионы: $\alpha = (i - 1)/(n - 1)$, где n — число ионов, на которые диссоциирует электролит;

2) по молярной электропроводности λ раствора: $\alpha = \lambda/\lambda_\infty$, где λ_∞ — электропроводность раствора при бесконечном разбавлении.

Многие вещества, например ионные кристаллы, в воде полностью диссоциируют на ионы. Однако в растворах ионных соединений из-за сильных кулоновских взаимодействий ионов с растворителем и ионных пар между собой (гидратированный катион + + гидратированный анион) степень диссоциации, определенная экспериментально по электропроводности раствора, не 1. В электрическом поле гидратированные (сольватированные) ионы и объединенные в ионные пары частицы движутся медленно. Степень диссоциации, рассчитанную из экспериментальных данных, называют *кажущейся* ($\alpha_{каж}$). По степени диссоциации электролиты делят на *сильные* (практически полностью диссоциированные, $\alpha_{каж} > 0{,}3$) и *слабые* ($\alpha < 0{,}03$ при концентрации раствора 0,1 моль/л). Слабые электролиты характеризуются *константой диссоциации*. Пусть в воде растворен слабый электролит:

$$AB(р\text{-}р) \rightleftarrows A^+(р\text{-}р) + B^-(р\text{-}р)$$

$$K = K_{диcс} = \frac{a_{A^-} \cdot a_{B^+}}{a_{AB}} = \exp\left(-\frac{\Delta G_T^\circ}{RT}\right) \qquad (1.27)$$

В разбавленных растворах слабых электролитов, где допускается замена активности на молярную концентрацию, константа диссоциации $K_{диcс}$ связана со степенью диссоциации:

$$K_{диcс} = C\alpha^2/(1 - \alpha) \qquad (1.28)$$

В концентрированных растворах слабых электролитов и в растворах сильных электролитов при любых концентрациях очень существенную роль играет взаимодействие между частицами, и при вычислениях необходимо использовать активности a.

$$a = \gamma C \qquad (1.29)$$

Таблица 1.7. Примеры сильных и слабых электролитов в водных растворах

Электролиты	Сильные	Слабые
Кислоты	HCl, HBr, HI, HNO_3, H_2SO_4, $HClO_4$	HF, HCN, HNO_2, H_2SO_3, H_2CO_3, HClO, H_2S, H_3PO_4, многие органические кислоты
Основания	Гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов	NH_3, амины (растворимые в воде); большинство гидроксидов металлов (нерастворимые)
Соли	Почти все соли, в том числе комплексные: $Ag(NH_3)_2Cl \rightarrow$ $\rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$	Комплексные ионы: $[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftarrows Ag^+ + 2NH_3$
Основные характеристики	Кажущаяся степень диссоциации $\alpha_{каж}$, активность a, коэффициент активности γ, ионная сила раствора I	Степень диссоциации α, константа диссоциации $K_{дисс}$, концентрация C (моль/л), при больших концентрациях — активность a

Взаимодействия частиц в растворе учитывают, вводя *коэффициент активности* γ, который в свою очередь зависит от концентрации ионов в растворе и их зарядов, что учитывают с помощью *ионной силы* I раствора[1]. Сила электролита зависит от растворителя (среды). Например, хлороводород HCl в водном растворе — сильная соляная кислота, но раствор HCl в уксусной кислоте проявляет свойства слабой кислоты. Примеры сильных и слабых электролитов в водных растворах приведены в табл. 1.7.

В растворе труднорастворимого вещества, если это сильный электролит, нет недиссоциированных молекул, и в его насыщенном растворе устанавливается равновесие между твердой фазой и ионами в растворе, например для карбоната кальция:

$$CaCO_3(т) \rightleftarrows Ca^{2+}(р\text{-}р) + CO_3^{2-}(р\text{-}р)$$

[1] Ионную силу раствора рассчитывают по формуле: $I = {}^1/_2 \sum C_i z_i^2$, где C — молярная концентрация, z — заряд i-го иона. Коэффициент активности γ связан с ионной силой: $-\lg \gamma = A z^2 \sqrt{I}$, где коэффициент A характеризует растворитель; для воды $A = 0{,}5$.

Константа этого равновесия называется *произведением растворимости* (ПР).

$$K = \frac{a_{Ca^{2+}} \cdot a_{CO_3^{2-}}}{a_{CaCO_3(т)}}$$

$$C_{Ca^{2+}} \cdot C_{CO_3^{2-}} = ПР_{CaCO_3}$$

Напомним, что в случае твердых веществ активность a равна 1, а при малой концентрации ионов в растворе их активность численно равна молярной концентрации C (так, $a = C$ при $C \ll 1$). Произведение растворимости — характеристическое свойство вещества. Эти сведения имеются в справочных таблицах.

Запишем условие образования и растворения осадка при концентрации ионов в растворе C':

Образование осадка: $C'_{Ca^{2+}} \cdot C'_{CO_3^{2-}} > ПР_{CaCO_3}$

Растворение осадка: $C'_{Ca^{2+}} \cdot C'_{CO_3^{2-}} < ПР_{CaCO_3}$

Пример 7. Будет ли выпадать осадок карбоната кальция, если к насыщенному раствору $CaSO_4$ добавить равный объем 0,01 М раствора Na_2CO_3. $ПР(CaCO_3) = 4{,}8 \cdot 10^{-9}$, $ПР(CaSO_4) = 2{,}5 \cdot 10^{-5}$.

Решение. Определим концентрацию ионов Ca^{2+} в насыщенном растворе сульфата кальция[1]. $ПР(CaSO_4) = [Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = 2{,}5 \cdot 10^{-5}$, в растворе $[Ca^{2+}] = [SO_4^{2-}]$, поэтому $[Ca^{2+}] = \sqrt{ПР(CaSO_4)} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. При смешивании равных объемов двух растворов общий объем раствора увеличивается вдвое, а концентрации уменьшаются вдвое. В новом растворе $[Ca^{2+}] = 2{,}5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[CO_3^{2-}] = 0{,}005$ моль/л; $[Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] = 2{,}5 \cdot 10^{-3} \cdot 5 \cdot 10^{-3} = 1{,}25 \cdot 10^{-5} > ПР(CaCO_3)$. При сливании этих растворов выпадет осадок $CaCO_3$.

Предложив теорию электролитической диссоциации, С. Аррениус[2] дал определение кислоты и основания. Однако известны и другие теории кислотно-основных равновесий и другие определения кислоты и основания. Выбор теоретической концепции зависит от изучаемой реакционной системы (табл. 1.8).

Основная причина, почему теория Аррениуса требовала развития, было то, что протон H^+ не может существовать в растворе как самостоятельная частица. Диаметр протона мал (10^{-15} м), поэтому эта микрочастица создает сильное электрическое поле,

[1] Здесь [A] — обозначение молярной концентрации частицы A, $[A] = C_A$.

[2] Шведский химик С. Аррениус за создание теории электролитической диссоциации и теории кислот и оснований награжден Нобелевской премией (1903).

Таблица 1.8. Определения понятий кислоты и основания в разных теориях кислотно-основных равновесий

Теория	Кислота	Основание
Теория Аррениуса	Кислота диссоциирует с образованием ионов H^+: HCl, H_2SO_4 и др.	Основание диссоциирует с образованием ионов OH^-: $Ca(OH)_2$ и др.
Теория Бренстеда–Лоури	Кислота — донор протонов: HNO_3, NH_4^+, $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$	Основание — акцептор протонов: SO_4^{2-}, OH^-, H_2O, $Fe(OH)_3$
Теория сольво-систем	Кислота повышает концентрацию катионов растворителя, например раствор SbF_5 в BrF_3[a]	Основание повышает концентрацию анионов растворителя, например раствор CsF в BrF_3
Теория Льюиса	Кислота — акцептор электронной пары: $AlCl_3$, Cu^{2+}	Основание — донор электронной пары: NH_3, Cl^-

[a] Во многих неводных растворах растворитель, как и вода, подвержен собственной диссоциации.
Например:

$$2BrF_3 \rightleftharpoons BrF_2^+ + BrF_4^-$$
$$SbF_5 + BrF_3 \rightleftharpoons SbF_6^- + BrF_2^+$$
$$CsF + BrF_3 \rightleftharpoons BrF_4^- + Cs^+$$

Для сравнения:

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$
$$HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$$
$$CsOH + H_2O \rightleftharpoons Cs^+ + OH^-$$

притягивая частицы, имеющие неподеленные пары электронов. В водных растворах протон существует как ион гидроксония H_3O^+, в жидком аммиаке — как ион аммония NH_4^+, в среде ледяной уксусной кислоты — $CH_3COOH_2^+$. Другими словами, в любом растворе существует частица, способная присоединить протон. Й. Бренстед и Т. Лоури разработали **протолитическую теорию кислот и оснований**, основные положения которой следующие:

- *кислота* — это частица, которая отдает протон, т. е. кислота — донор протона. *Основание* присоединяет протон, т. е. основание — акцептор протона;
- кислотами и основаниями могут быть как нейтральные частицы, так и ионы;
- каждой кислоте соответствует основание — это *сопряженная пара*.

Например, в водном растворе хлороводород HCl — кислота, а хлорид-ион Cl^- — сопряженное основание. Гидратированные ионы металлов всегда выступают в роли кислот, так как координированные катионами молекулы воды могут быть только донорами протонов. Приведем несколько примеров сопряженных пар кислот и оснований.

$$HCl \rightleftarrows H^+ + Cl^-$$

$$NH_4^+ \rightleftarrows H^+ + NH_3$$

$$Al(H_2O)_6^{3+} \rightleftarrows H^+ + [Al(H_2O)_5(OH)]^{2+}$$

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

$$HCO_3^- \rightleftarrows H^+ + CO_3^-$$

Рассмотрим общий случай[1]:

$$\underset{\substack{\text{кислота}\\(\textit{acid})}}{A} \rightleftarrows H^+ + \underset{\substack{\text{основание}\\(\textit{base})}}{B}$$

Уравнение не описывает истинного равновесия в растворе, так как частиц H^+ не существует и в растворе обязательно должна присутствовать другая сопряженная пара кислота–основание, основание которой «захватит» протон. Например, кислота A_1 (H_2O) отдает протон H^+ основанию B_2 (NH_3) второй сопряженной пары, в результате образуется кислота A_2 (NH_4^+) и основание B_1 (OH^-) первой сопряженной пары:

$$\overset{H^+}{\curvearrowright}$$

$$H_2O + NH_3 \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

$$\underbrace{A_1 + \underbrace{B_2 \rightleftarrows A_2}_{} + B_1}_{\text{две сопряженные пары}}$$

Протолитическая теория позволяет с единых позиций описывать электролитическую диссоциацию в растворах протонных растворителей, автопротолиз (автоионизацию), гидролиз и другие кислотно-основные равновесия.

---

[1] В данной записи заряд кислоты и основания не указан, так как может быть любым (см. примеры); эта запись показывает, что сопряженная кислота A, отдавая протон, превращается в сопряженное основание B.

Таблица 1.9. Примеры кислотно-основных равновесий

$A_1 + B_2 \rightleftarrows A_2 + B_1$	Процесс
$HI + PH_3 \rightleftarrows PH_4^+ + I^-$	Реакция нейтрализации
$H_2O + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$ $H_2SO_4 + H_2SO_4 \rightleftarrows H_3SO_4^+ + HSO_4^-$	Автопротолиз
$HNO_3 + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + NO_3^-$ $H_2SO_4 + HNO_3 \rightleftarrows H_2NO_3^+ + HSO_4^-$	Электролитическая диссоциация в различных средах (растворителях)
$H_2O + CO_3^{2-} \rightleftarrows HCO_3^- + OH^-$ $Fe(H_2O)_6^{3+} + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + [Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+}$	Гидролиз

Кислотно-основные свойства вещества в различных средах зависят от свойств конкурирующей сопряженной пары. Например, в водном растворе азотная кислота — донор протонов (кислота), а в безводной серной кислоте азотная кислота — акцептор протонов (основание).

Количественное описание кислотно-основных равновесий в водных растворах в рамках теории Бренстеда–Лоури полностью соответствует теории Аррениуса. Силу кислоты количественно характеризует *константа кислотности* K_a. Запишем уравнение гипотетического равновесия для сопряженной пары кислота — основание:

$$A \rightleftarrows H^+ + B$$

$$K_a = \frac{a_{H^+} \cdot a_B}{a_A}$$

Абсолютное значение константы K_a измерить нельзя, так как отсутствует вторая сопряженная пара. Можно определить только относительное значение константы K_a в сравнении с некоторым стандартом[1], за который принята константа кислотности иона гидроксония H_3O^+.

$$H_3O^+ \rightleftarrows H^+ + H_2O$$

$$K_a = \frac{a_{H^+} \cdot a_{H_2O}}{a_{H_3O^+}} = 1$$

[1] Заметим, что подобным же образом электродный потенциал окислительно-восстановительной пары измеряется относительно стандартного водородного электрода.

Запишем константу равновесия для любой кислотно-основной реакции:

$$A_1 + B_2 \rightleftarrows A_2 + B_1 \qquad (1.30)$$

$$K = \frac{a_{A_2} \cdot a_{B_1}}{a_{A_1} \cdot a_{B_2}} = \frac{K_{a_1}}{K_{a_2}}$$

Например, для азотистой кислоты:

$$HNO_2 + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + NO_2^-$$

$$K = \frac{K_a(HNO_2)}{K_a(H_3O^+)} = K_a(HNO_2)$$

Константы кислотности приведены в справочных таблицах.

В качестве растворителя часто используется вода. Поэтому очень важно обсудить реакцию *автопротолиза* воды, константу равновесия которой иногда называют *ионным произведением воды* K_w.

$$H_2O + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$$

$$K = \frac{a_{H_3O_+} \cdot a_{OH^-}}{a^2_{H_2O}}$$

Принято, что $a(H_2O) = 1$. Активности ионов H_3O^+ и OH^- равны их молярным концентрациям (см. разд. 1.3); ионное произведение воды K_w при 298 К составляет:

$$K_w = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = 1 \cdot 10^{-14}$$

Эту величину можно рассчитать из термодинамических величин по уравнению (1.22).

Ионное произведение воды K_w лежит в основе шкалы кислотности водных растворов — *шкалы pH*. $pH = -\lg a(H^+)$.

Нейтральный раствор:	$[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7}$	**pH 7**
Кислый раствор:	$[H_3O^+] > [OH^-] > 10^{-7}$	**pH < 7**
Щелочной раствор:	$[H_3O^+] < [OH^-] < 10^{-7}$	**pH > 7**

Согласно протолитической теории, константа равновесия реакции автопротолиза воды совпадает с константой кислотности воды.

$$K_w = K_a(H_2O) = 10^{-14}$$

В водных растворах для любой сопряженной пары кислота — основание выполняется следующее равенство:

$$K_a \cdot K_b = K_w$$

где K_b называют константой основности (это константа равновесия реакции $B + H^+ \rightleftarrows A$).

Протолитическая теория Бренстеда–Лоури позволяет рассматривать *гидролиз солей* как кислотно-основное равновесие. Напомним, что под гидролизом солей понимают обменное взаимодействие ионов с водой, в результате которого происходит изменение pH среды. Например, при взаимодействии с водой цианида калия происходит реакция

$$KCN + H_2O \rightleftarrows KOH + HCN$$

или в ионной форме:

$$K^+ + CN^- + H_2O \rightleftarrows K^+ + OH^- + HCN$$

Суть процесса гидролиза совершенно понятна, если это уравнение записать в сокращенной форме:

$$\overset{A_1}{} \quad \overset{B_1}{}$$
$$CN^- + H_2O \rightleftarrows OH^- + HCN$$
$$B_2 \qquad A_2$$

Константа этого равновесия называется *константой гидролиза* $K_г$.

$$K_г = K_{a1}/K_{a2} = K_w/K_{a2} = K_w/K_a(HCN)$$

Рассмотрим гидролиз другой соли.

$$AlCl_3 + H_2O \rightleftarrows Al(OH)Cl_2 + HCl$$

Ион алюминия гидратирован. Учтем это и запишем уравнение гидролиза в ионной форме[1]:

$$[Al(H_2O)_6]^{3+} + 3Cl^- + H_2O \rightleftarrows [Al(OH)(H_2O)_5]^{2+} + 3Cl^- + H_3O^+$$

в сокращенной ионной форме:

$$\overset{A_1}{\phantom{[Al(H_2O)_6]^{3+}}} \quad \overset{B_1}{\phantom{[Al(OH)(H_2O)_5]^{2+}}}$$
$$[Al(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftarrows [Al(OH)(H_2O)_5]^{2+} + H_3O^+$$
$$B_2 \qquad A_2$$

---

[1] Согласно теории электролитической диссоциации Аррениуса, гидроксид алюминия диссоциирует по трем ступеням с соответствующими константами основности:

$$Al(OH)_3 \rightleftarrows Al(OH)^{2+} + OH^- \quad K_{b1}$$
$$Al(OH)_2^+ \rightleftarrows Al(OH)^{2+} + OH^- \quad K_{b2}$$
$$Al(OH)^{2+} \rightleftarrows Al^{3+} + OH^- \quad K_{b3}$$

Константа диссоциации гидроксида алюминия по третьей ступени (K_{b3}) в теории Бренстеда–Лоури есть ничто иное как константа основности иона $[Al(OH)(H_2O)_5]^{2+}$.

Запишем константу гидролиза $K_г$ с учетом того, что $K_{a2} = K_a(H_3O^+) = 1$:

$$K_г = K_{a1}/K_{a2} = K_{a1} = K_w/K_{b1} = K_w/K_b([Al(OH)(H_2O)_5]^{2+})$$

Из приведенных примеров следует, что, чем более слабая кислота, тем сильнее гидролиз по ее аниону и, чем более слабое основание, тем сильнее гидролиз по катиону. Как правило, степень гидролиза солей не очень высокая (см. пример 8). Исключения составляют случаи, когда гидролиз проходит и по катиону, и по аниону, например гидролиз сульфида алюминия идет практически до конца. Гидролиз усиливается при разбавлении, нагревании и добавлении веществ, связывающих ионы OH^- или H_3O^+. Например, при сливании растворов хлорида железа и карбоната натрия происходит практически необратимая реакция из-за взаимного усиления гидролиза каждой из солей[1], так как ионы H^+ и OH^- связываются в малодиссоциированную молекулу H_2O и равновесия гидролиза смещаются в сторону продуктов.

$$2FeCl_3 + 3Na_2CO_3 + 3H_2O \rightleftarrows 2Fe(OH)_3\downarrow + 3CO_2\uparrow + 6NaCl$$

Гидролиз $FeCl_3$	*Гидролиз Na_2CO_3*
$Fe^{3+} + H_2O \rightleftarrows Fe(OH)^{2+} + \mathbf{H^+}$	$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + \mathbf{OH^-}$
$Fe(OH)^{2+} + H_2O \rightleftarrows Fe(OH)^+ + \mathbf{H^+}$	$HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 + \mathbf{OH^-}$
$Fe(OH)_2^+ + H_2O \rightleftarrows Fe(OH)_3 + \mathbf{H^+}$	

$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$$

Пример 8. Оцените pH растворов: а) 0,01 М HCl; б) 0,01 М HNO_2; в) 0,01 М $NaNO_2$. Рассчитайте степень гидролиза $NaNO_2$.

Решение. а) Сильная кислота HCl в растворе полностью диссоциирует на ионы, поэтому

$$[H^+] = 0{,}01 \text{ моль/л}, \ pH = 2$$

Используем теорию Бренстеда–Лоури.

$$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

$$K = \frac{K_a(HCl)}{K_a(H_3O^+)} = K_a(HCl) = 10^7$$

Реакция прошла практически полностью ($K \gg 1$);

$$[H_3O^+] = [HCl] = 0{,}01; \ pH = 2$$

[1] Здесь в ионном уравнении гидролиза ионов железа не указаны молекулы воды гидратной оболочки катиона.

б) Диссоциация азотистой кислоты:

$$HNO_2 + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + NO_2^-$$

$$K = \frac{K_a(HNO_2)}{K_a(H_3O^+)} = K_a(HNO_2) = 4 \cdot 10^{-4}$$

$$K = \frac{a_{H_3O_+} \cdot a_{NO_2^-}}{a_{HNO_2}} = \frac{[H_3O^+] \cdot [NO_2^-]}{[HNO_2]} = \frac{x^2}{C - x} = 4 \cdot 10^{-4}$$

где x — концентрация ионов H_3O^+.

$$x = 1{,}8 \cdot 10^{-3}, \quad pH = 2{,}74$$

в) Происходит гидролиз $NaNO_2$:

$$NaNO_2 + H_2O \rightleftarrows NaOH + HNO_2$$

$$NO_2^- + H_2O \rightleftarrows OH^- + HNO_2$$

$$K = \frac{K_a(H_2O)}{K_a(HNO_2)} = \frac{10^{-14}}{4 \cdot 10^{-4}} = 2{,}5 \cdot 10^{-11}$$

$$K = \frac{a_{HNO_2} \cdot a_{OH^-}}{a_{NO_2^-} \cdot a_{H_2O}} = \frac{[HNO_2] \cdot [OH^-]}{[NO_2^-]} = \frac{x^2}{C - x} = 2{,}5 \cdot 10^{-11}$$

Здесь x — концентрация ионов OH^-.

$$x = 5 \cdot 10^{-7}, \quad pOH = 6{,}3; \quad pH = 7{,}7$$

Степень гидролиза: $x/C = 5 \cdot 10^{-5}$.

1.6. Окислительно-восстановительные реакции

В окислительно-восстановительных реакциях происходит изменение степени окисления элемента. Эти реакции, как и другие, конечно же, подчиняются общим законам термодинамики.

Рассмотрим окислительно-восстановительные реакции в водных растворах. В любом окислительно-восстановительном процессе[1] всегда участвуют две сопряженные пары окислителя (ок) и восстановителя (вос), причем процессы окисления и восстановления могут быть разделены в пространстве. Если в раствор соли меди ($CuSO_4$) поместить медную пластинку (Cu), через некоторое время установится равновесие:

$$Cu^{2+}(р\text{-}р) + 2\bar{e} \rightleftarrows Cu(т)$$

При этом небольшое количество атомов меди в виде положительных ионов Cu^{2+} переходят в раствор, а медная пластинка

[1] Обратите внимание на аналогию с кислотно-основными равновесиями.

заряжается отрицательно. Такому процессу способствует увеличение энтропии: $S(Cu^2(р\text{-}р)) \gg S(Cu(т))$, а препятствует энтальпия ионизации и разрушения кристаллической решетки. Ионы меди из раствора могут разряжаться на пластинке, присоединяя электроны. У поверхности медной пластинки (вблизи нее) формируется *двойной электрический слой*, который характеризуется разностью потенциалов $\Delta\varphi_1$. Величина этого скачка потенциалов у поверхности металла (в данном случае меди) зависит от природы металла, концентрации ионов $[Cu^{2+}]$ в растворе и температуры; ни измерить, ни рассчитать эту разность потенциалов невозможно. Однако можно измерить электродвижущую силу (ЭДС) гальванического элемента, состоящего из этого *полуэлемента* и другого, имеющего иной скачок потенциала $\Delta\varphi_2$. На рис. 1.21, *а* представлена схема гальванического элемента на основе меди и цинка. ЭДС этого элемента равна разности $\Delta\varphi$ двух сопряженных окислительно-восстановительных пар Cu^{2+}/Cu^0 и Zn^{2+}/Zn^0.

$$\overset{ок_1}{Cu^{2+}(р\text{-}р)} + \underset{вос_2}{Zn^0(т)} \rightarrow \overset{вос_1}{Cu^0(т)} + \underset{ок_2}{Zn^{2+}(р\text{-}р)}$$

В этой реакции окислитель Cu^{2+} принимает электроны, восстановитель Zn^0 отдает электроны.

Для характеристики любой сопряженной пары окислитель — восстановитель используют ЭДС гальванического элемента, состоящего из соответствующего полуэлемента и *электрода сравне-*

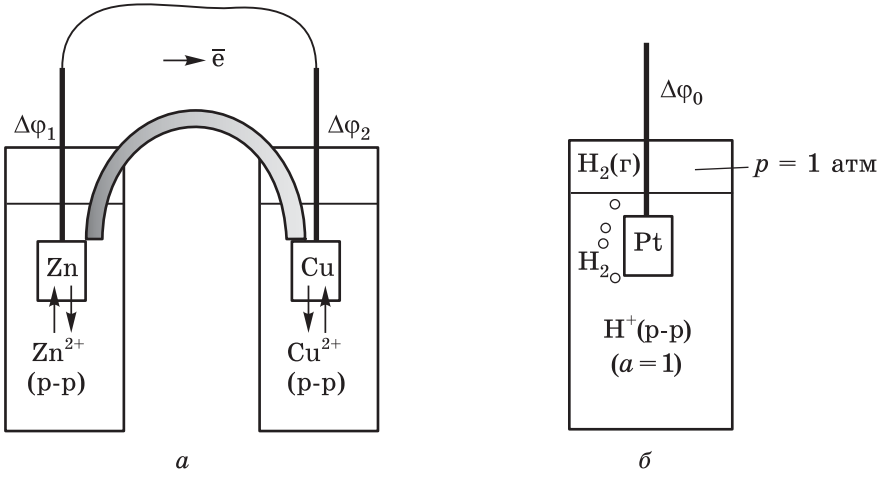


Рис. 1.21. Гальванический элемент (*а*) и стандартный водородный электрод (*б*)

ния. В качестве электрода сравнения используют *стандартный водородный электрод* (рис. 1.21, *б*), для которого условились, что $\Delta\varphi_0 = 0$ в стандартных условиях $p(H_2) = 1$ атм, $a(H^+) = 1$ и $T = 298$ К[1].

$$2H^+(р\text{-}р) + 2\bar{е} \rightleftarrows H_2(г)$$

ЭДС цепи, составленной из стандартного водородного электрода и любого другого полуэлемента, например Cu^{2+}/Cu^0, называют *электродным потенциалом* $E°$ этой окислительно-восстановительной пары. Так, $E°(Cu^{2+}/Cu^0)$ — это ЭДС гальванического элемента $Cu^{2+}/Cu^0 — H^+/H_2^0$ при единичной активности всех веществ:

$$Cu^{2+}(р\text{-}р) + H_2^0(г) \rightarrow Cu^0(т) + 2H^+(р\text{-}р)$$

Для рассмотренного выше медно-цинкового гальванического элемента ЭДС (E_r°) рассчитывают по формуле

$$E_r^\circ = E°(Cu^{2+}/Cu^0) - E°(Zn^{2+}/Zn^0)$$

или в общем виде:

$$E_r^\circ = E_{ок}^\circ - E_{вос}^\circ$$

Электродный потенциал $E°$ — фундаментальная характеристика данной окислительно-восстановительной пары. Следует помнить, что

- $E°$ характеризует процесс восстановления, например:

$$E°(Zn^{2+}/Zn^0) \quad для \quad Zn^{2+}(р\text{-}р) + 2\bar{е} \rightleftarrows Zn(т)$$

$$E°(Fe^{3+}/Fe^{2+}) \quad для \quad Fe^{3+}(р\text{-}р) + \bar{е} \rightleftarrows Fe^{2+}(р\text{-}р)$$

- $E°$ характеризует перенос одного электрона ($1\bar{е}$); при расчете ЭДС не надо учитывать стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции, например:

$$2Fe^{3+}(р\text{-}р) + Cu^0(т) \rightarrow 2Fe^{2+}(р\text{-}р) + Cu^{2+}(р\text{-}р)$$

$$E_r^\circ = E°(Fe^{3+}/Fe^{2+}) - E°(Cu^{2+}/Cu^0)$$

- Потенциал стандартного водородного электрода $E°(H^+/H_2) = 0$.
- $E°$ зависит от температуры и активности компонентов [см. формулу (1.33) на с. 60]:

$$E° = f(a_i, T)$$

ЭДС гальванического элемента (E) связана с энергией Гиббса химической реакции:

$$\Delta G = -nFE \qquad (1.32)$$

Здесь n — число электронов, участвующих в реакции; F — число Фарадея, $F \approx 96\,500$ Кл/моль.

> Окислительно-восстановительный процесс термодинамически возможен, если $E_r > 0$.

---

[1] Вспомните, что для ионов в растворе принято определять $S°$ и $\Delta_f H°$ относительно величин для H^+, причем $S°(H^+) = 0$ и $\Delta_f H°(H^+) = 0$.

Пример 9. Оцените, возможно ли окислить диоксидом марганца MnO_2 в стандартных условиях: а) HBr, б) HCl. $E°(MnO_2/Mn^{2+}) = 1{,}23$ В; $E°(Br_2/Br^-) = 1{,}065$ В; $E°(Cl_2/Cl^-) = 1{,}36$ В. Ответ подтвердите расчетом $\Delta G°$.

Решение. а) $MnO_2 + 4HBr \rightarrow Br_2 + MnBr_2 + 2H_2O$

$$E_r° = E°_{ок} - E°_{вос}$$

Здесь MnO_2 — окислитель, HBr — восстановитель.

$$E_r° = E°(MnO_2/Mn^{2+}) - E°(Br_2/Br^-) = 1{,}23 - 1{,}065 = 0{,}165 \text{ В}.$$

Происходит передача двух электронов, $n = 2$:

$$\overset{2\bar{e}}{\rightarrow} MnO_2 + 2Br^-$$

$$\Delta G° = -2 \cdot 96\,500 \cdot 0{,}165 = -31\,845 \text{ Дж}$$

В стандартных условиях реакция возможна.

б) $MnO_2 + 4HCl \rightarrow Cl_2 + MnCl_2 + 2H_2O$

$$E_r° = E°(MnO_2/Mn^{2+}) - E°(Cl_2/Cl^-) = 1{,}23 - 1{,}36 = -0{,}13 \text{ В}$$

$$\Delta G° = -2 \cdot 96\,500 \cdot (-0{,}13) = 25\,090 \text{ Дж}$$

В стандартных условиях реакция не идет.

Необходимые для расчетов стандартные электродные потенциалы можно найти в справочниках: таблицы, диаграммы (или ряды) Латимера, диаграммы окислительно-восстановительных состояний (или диаграммы Фроста). Стандартные электродные потенциалы определены как для pH 0, так и для pH 14. До сих пор обсуждались сопряженные пары, для которых pH среды мало влияет, однако для большинства сопряженных пар окислитель—восстановитель это не так. Дело в том, что в водных растворах сопряженные пары — это реальные частицы в растворе: окислительное состояние Mn(+7) существует как MnO_4^-, Mn(+4) — как MnO_2, N(+3) — как NO_2^- (при pH 14) или HNO_2 (при pH 0). Поэтому в зависимости от pH следует записывать разные уравнения полуреакций[1].

pH 0: $MnO_2 + 4H^+ + 2\bar{e} \rightleftarrows Mn^{2+} + 2H_2O$ $\quad E°(MnO_2/Mn^{2+}) = 1{,}23$ В

$HNO_2 + H^+ + \bar{e} \rightleftarrows NO + H_2O$ $\quad E°(HNO_2/NO) = 0{,}996$ В

pH 14: $MnO_2 + 2H_2O + 2\bar{e} \rightleftarrows Mn(OH)_2 + 2OH^-$ $\quad E°(MnO_2/Mn(OH)_2) = -0{,}04$ В

$NO_2^- + H_2O + \bar{e} \rightleftarrows NO + 2OH^-$ $\quad E°(NO_2^-/NO) = 0{,}46$ В

Итак, значения электродных потенциалов зависят от кислотности среды.

---

[1] Требование стандартных условий выдерживается и при pH 0, и при pH 14: в первом случае $a(H^+) = 1$, во втором $a(OH^-) = 1$.

В справочных таблицах приведены $E°$ разных сопряженных пар, но даже самые полные таблицы часто не содержат всех возможных вариантов.

На диаграммах Латимера в компактной форме представлены стандартные электродные потенциалы для окислительно-восстановительных пар разных форм элемента в разных степенях окисления. Например, для серы[1]:

$$\text{pH 0:} \quad SO_4^{2-} \xrightarrow{0,16} H_2SO_3 \xrightarrow{0,40} S_2O_3^{2-} \xrightarrow{0,60} S \xrightarrow{0,14} H_2S$$

$$\text{pH 14:} \quad SO_4^{2-} \xrightarrow{-0,94} SO_3^{2-} \xrightarrow{-0,58} S_2O_3^{2-} \xrightarrow{-0,74} S \xrightarrow{-0,48} S^{2-}$$

На приведенной диаграмме фрагмент $SO_4^{2-} \xrightarrow{0,16} H_2SO_3$ означает, что для полуреакции

$$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2\bar{e} \rightarrow H_2SO_3 + H_2O \qquad E°(SO_4^{2-}/H_2SO_3) = 0,16 \text{ В}$$

Пользуясь диаграммой Латимера, можно найти $E°$ любой окислительно-восстановительной пары данного элемента. Например, восстановление H_2SO_3 до S можно представить как сумму двух реакций восстановления: H_2SO_3 до $S_2O_3^{2-}$ и $S_2O_3^{2-}$ до S.

$$H_2SO_3 + H^+ + 2\bar{e} \rightarrow {}^1/_2\, S_2O_3^{2-} + {}^3/_2\, H_2O$$

$$\underline{{}^1/_2\, S_2O_3^{2-} + 3H^+ + 2\bar{e} \rightarrow S + {}^3/_2\, H_2O}$$

$$H_2SO_3 + 4H^+ + 4\bar{e} \rightarrow S + 3H_2O$$

Потенциал E — неаддитивная функция, и для двух полуреакций нельзя просто сложить величины $E°$, суммировать можно произведения nE.

$$4E°(H_2SO_3/S) = 2E°(H_2SO_3/S_2O_3^{2-}) + 2E°(S_2O_3^{2-}/S)$$

$$E°(H_2SO_3/S) = (2 \cdot 0,60 + 2 \cdot 0,40)/4 = 0,5 \text{ В}$$

В общем случае электродные потенциалы на диаграмме Латимера связаны следующим соотношением:

$$E_3 = \frac{n_1E_1 + n_2E_2}{n_3}, \text{ где } n_3 = n_1 + n_2$$

где E_i — электродный потенциал сопряженной окислительно-восстановительной пары, n_i — разность степеней окисления элемента в этой паре (обычно n_i — число электронов, участвующих в данном процессе).

---

[1] Здесь для простоты не представлены формы, где существуют связи S—S, включен только ион $S_2O_3^{2-}$.

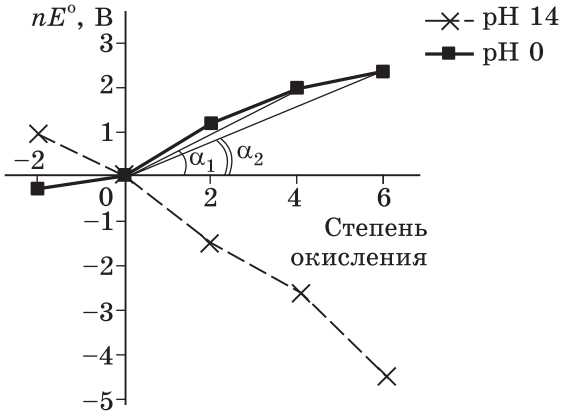


Рис. 1.22. Диаграмма Фроста для серы при pH 0 и 14

Диаграммы Фроста отображают ряды Латимера в графической форме. Для этого на оси абсцисс откладывают степени окисления элемента, на оси ординат — вольт-эквиваленты ($nE°$). Рассмотрим принцип построения диаграммы Фроста на примере серы (рис. 1.22):

- начало координат [0;0] соответствует простому веществу (S^0);
- координату любой другой точки рассчитывают как [n; $nE°(X^{n+}/X^0)$], где n — степень окисления элемента X, например у состояния окисления S(+4) следующие координаты [4; $E°(H_2SO_3/S) \cdot 4$].

Координаты всех точек представлены в табл. 1.10.

Таблица 1.10. Координаты на диаграмме Фроста для окислительных форм серы при pH 0 и 14

Степень окисления	pH 0			pH 14		
	Формула	$E°(X^{+n}/X^0)$, В	$nE°$, В	формула	$E°(X^{+n}/X^0)$, В	$nE°$, В
−2	H_2S	0,14	−0,28	S^{2-}	−0,48	0,96
0	S	0	0	S	0	0
+2	$S_2O_3^{2-}$	0,60	1,20	$S_2O_3^{2-}$	−0,74	−1,48
+4	H_2SO_3	0,50	2,00	SO_3^{2-}	−0,66	−2,64
+6	SO_4^{2-}	0,387	2,32	SO_4^{2-}	−0,753	−4,52

На диаграмме Фроста наклон линий (tg α) соответствует стандартному электродному потенциалу соответствующей сопряженной пары, например:

$$\text{tg}\,\alpha_2 = E^\circ(SO_4^{2-}/S) = 2{,}32 : 6 = 0{,}387$$

Для пары $H_2SO_3/S_2O_3^{2-}$ — это тангенс угла наклона линии, соединяющей формы S(+4) и S(+2):

$$E^\circ = (H_2SO_3/S_2O_3^{2-}) = (2{,}00 - 1{,}20) : (4 - 2) = 0{,}40\ \text{В}$$

Следовательно, чем больше наклон, тем сильнее окислительные свойства.

С помощью диаграмм Фроста можно оценить некоторые свойства веществ, не проводя расчетов.

1. *Можно сравнивать окислительную способность разных соединений*. Например, можно качественно оценить, какая кислота H_2SO_3 или H_2SO_4 — более сильный окислитель. Для этого надо сравнить наклоны линий $H_2SO_3 \rightarrow S$ (tg α_1) и $H_2SO_4 \rightarrow S$ (tg α_2). Так как tg $\alpha_1 >$ tg α_2, в стандартных условиях сернистая кислота — более сильный окислитель, чем серная. Действительно, при пропускании H_2S в разбавленный раствор H_2SO_3 происходит окисление сероводорода; H_2SO_4 в таких условиях не окисляет H_2S.
   Все соединения серы — более сильные окислители в кислой среде, чем в щелочной.
2. *Выявить формы, не устойчивые диспропорционированию*. Если точка на диаграмме Фроста, соответствующая данной форме, лежит выше линии, соединяющей любые соседние точки (рис. 1.23, *а*), — данная форма диспропорционирует. Например, при pH 0 тиосульфат-ион диспропорционирует на серу и сернистый газ:

$$S_2O_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow S + SO_2 + H_2O$$

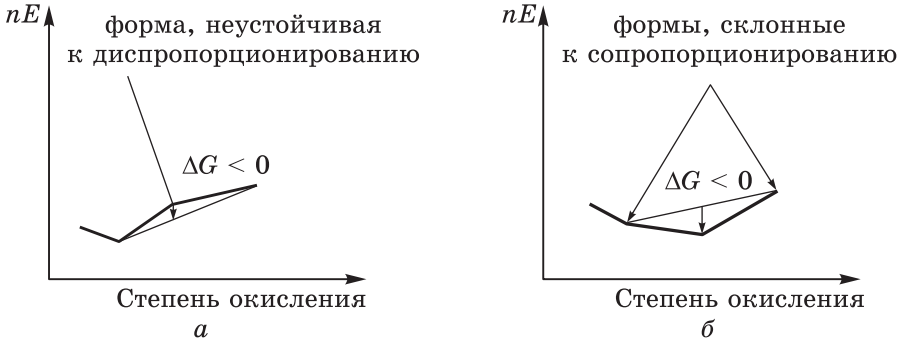


Рис. 1.23. Фрагменты диаграммы Фроста с формами, склонными к диспропорционированию (*а*) и сопропорционированию (*б*)

Эта реакция возможна, если

$$E_r^\circ = E^\circ(S_2O_3^{2-}/S) - E^\circ(H_2SO_3/S_2O_3^{2-}) > 0$$

И это так, поскольку наклон линии $S_2O_3^{2-}/S$ больше, чем для $H_2SO_3/S_2O_3^{2-}$.

3. *Определить наиболее вероятные продукты взаимодействия двух соединений элемента в разных степенях окисления.* В реакции образуется соединение, координаты которого на диаграмме находятся ниже линии, соединяющей координаты этих веществ (рис. 1.23, *б*). Например, при взаимодействии серы и сульфита натрия в щелочной среде образуется тиосульфат натрия:

$$Na_2SO_3 + S \rightarrow Na_2S_2O_3$$

До сих пор мы рассматривали только реакции, идущие в стандартных условиях, когда активности всех компонентов $a_i = 1$. Как известно, в реальных условиях при постоянной температуре зависимость ΔG от активностей a_i описывает уравнение (1.21):

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\circ + RT \ln \frac{\prod_j a_j^{\nu_j}}{\prod_i a_i^{\nu_i}}$$

С учетом того, что $\Delta G = -nFE$, для окислительно-восстановительных реакций эту зависимость можно определить через ЭДС реакции:

$$E_r = E_r^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod_j a_j^{\nu_j}}{\prod_i a_i^{\nu_i}} \qquad (1.33)$$

В уравнении индекс i указывает на исходные вещества, j — на продукты реакции, ν_i и ν_j — стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции, n — число электронов, участвующих в этой окислительно-восстановительной реакции. Оно называется *уравнением Нернста*[1].

Пример 10. Будет ли диоксид марганца окислять иодид калия в водных растворах, подкисленных серной кислотой? $C(KI) = 0{,}01$ моль/л, $C(H_2SO_4) = 0{,}0005$ моль/л, $C(Mn^{2+}) = 0{,}01$ моль/л, $E^\circ(MnO_2/Mn^{2+}) = 1{,}23$ В, $E^\circ(I_2/I^-) = 0{,}536$ В.

Решение.

$$MnO_2 + 2KI + 2H_2SO_4 \rightarrow I_2 + K_2SO_4 + MnSO_4 + 2H_2O$$

Сокращенное ионное уравнение:

$$MnO_2 + 2I^- + 4H^+ \rightarrow I_2 + Mn^{2+} + 2H_2O$$

---

[1] Иногда уравнение Нернста записывают для полуреакций так: $E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ок}}{a_{вос}}$, где $a_{ок}$ и $a_{вос}$ — активности окисленной и восстановленной форм.

Эта реакция возможна в указанных условиях, если $E_r > 0$. В данном случае[1]:

$$E_r = E_r^\circ - \frac{0{,}059}{2} \lg \frac{a_{I_2} \cdot a_{Mn^{2+}} \cdot a^2_{H_2O}}{a_{MnO_2} \cdot a^2_{I^-} \cdot a^4_{H^+}}$$

Активности твердых веществ MnO_2 и I_2, а также воды (растворителя) равны 1. При таких низких концентрациях ионов, как приведены в условии, $a \approx C$.

$$E_r = 1{,}23 - 0{,}536 - \frac{0{,}059}{2} \lg \frac{0{,}01}{0{,}01^2 \cdot 0{,}001^4} = 0{,}694 - \frac{0{,}059}{2} \lg 10^{14} =$$

$$= 0{,}694 - 0{,}413 = 0{,}281 \text{ В} > 0$$

В этих условиях диоксид марганца окисляет иодид-ион.

Прохождение электрического тока через раствор или расплав электролита сопровождает окислительно-восстановительный процесс, который называется *электролизом*. Схема простейшей электролитической ячейки приведена на рис. 1.24. Если в раствор хлорида меди поместить инертные[2] электроды и приложить разность потенциалов, бóльшую, чем $\Delta\varphi(Cu^{2+}/Cu)$, на отрицательно заряженном катоде происходит реакция восстановления, а на положительно заряженном аноде — реакция окисления.

Катод (–): Cu^{2+}(р-р) + $2\bar{e}$ → Cu(т)

Анод (+): $2Cl^-$(р-р) – $2\bar{e}$ → Cl_2(г)

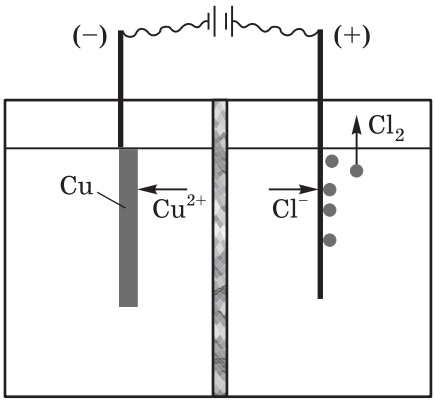


Рис. 1.24. Схема электролитической ячейки

---

[1] Коэффициент 0,059 получен при переходе от натурального логарифма к десятичному и замене RT/F на численное значение, если $T = 298$ К: $2{,}3 \cdot 8{,}31 \cdot 298/96500 = 0{,}059$.

[2] Инертные электроды не вступают в химические реакции в данных условиях. Обычно эти электроды изготовлены из графита (C) или платины (Pt).

Электролиз расплавов электролитов используют для получения очень активных веществ, таких как фтор, щелочные металлы, алюминий. Например, электролиз расплава хлорида натрия:

$$2NaCl(ж) \xrightarrow{\text{электролиз}} 2Na(ж) + Cl_2(г)$$

При *электролизе водных растворов* могут быть получены разные продукты, поскольку в водном растворе способны восстанавливаться и окисляться на электродах не только ионы электролита, но и молекулы воды:

$$2H_2O + 2\bar{e} \rightarrow H_2 + 2OH^- \text{ (на катоде (–))}$$

$$2H_2O - 4\bar{e} \rightarrow O_2 + 4H^+ \text{ (на аноде (+))}$$

Какой продукт восстанавливается на катоде, это определяется стандартным электродным потенциалом катиона, т. е. положением элемента в ряду стандартных электродных потенциалов:

Li Rb K Ba Ca Na Mg Al	Mn Zn Cr Fe Co Ni Sn Pb H	Cu Hg Ag Pt Au
восстанавливается только водород из воды	восстанавливается металл и частично водород из воды	восстанавливается только металл

Какое вещество, образуется на аноде, также определяется электродным потенциалом аниона и приложенным потенциалом. Обычно на инертном электроде разряжаются анионы бескислородных кислот (кроме F^-). Если в растворе присутствуют анионы кислородных кислот (NO_3^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-} и т. д.[1]), в результате окисления воды на аноде выделяется кислород. Примеры электролиза водных растворов солей представлены в табл. 1.11.

Важно отметить, что электролиз происходит так, как приведено в табл. 1.11, только когда катодное и анодное пространства разделены полупроницаемой перегородкой, которая не дает смешиваться компонентам катодного и анодного пространства. В электролизере без перегородки может происходить взаимодействие образующихся при электролизе веществ между собой.

Например, электролизом раствора хлорида калия можно получить бертолетову соль, так как идет реакция хлора, который выделяется на аноде, с щелочью:

$$KCl + 3H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} KClO_3 + 3H_2$$

---

[1] При определенных условиях на аноде может происходить окисление аниона. Например, для получения персульфатов — солей, содержащих анион $S_2O_8^{2-}$, используют электролиз:

$$2HSO_4^- - 2\bar{e} \rightarrow S_2O_8^{2-} + 2H^+$$

Таблица 1.11. Электролиз водных растворов солей с разным типом ионов

Процесс на электродах	Пример	Примечание
Разряжается катион и анион соли	*Катод* (–): $Cu^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Cu$ *Анод* (+): $2Cl^{-} - 2\bar{e} \rightarrow Cl_2$ $CuCl_2 + (H_2O) \rightarrow Cu + Cl_2$	В результате электролиза концентрация соли в растворе уменьшается
Разряжается катион соли и вода	*Катод* (–): $Cu^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Cu$ *Анод* (+): $2H_2O - 4\bar{e} \rightarrow O_2 + 4H^{+}$ $2Cu(NO_3)_2 + 2H_2O \rightarrow$ $\rightarrow 2Cu + O_2 + 4HNO_3$	Качественный состав раствора изменяется
Разряжается анион соли и вода	*Катод* (–): $2H_2O + 2\bar{e} \rightarrow H_2 + 2OH^{-}$ *Анод* (+): $2Cl^{-} - 2\bar{e} \rightarrow Cl_2$ $2KCl + 2H_2O \rightarrow$ $\rightarrow H_2 + 2KOH + Cl_2$	Качественный состав раствора изменяется
Происходит электролиз воды	*Катод* (–): $2H_2O + 2\bar{e} \rightarrow H_2 + 2OH^{-}$ *Анод* (+): $2H_2O - 4\bar{e} \rightarrow O_2 + 4H^{+}$ $(KNO_3) + 2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$	В результате электролиза концентрация соли в растворе увеличивается

При использовании в качестве анода металлов (анод A = Cu, Ag, Ni, Zn), а в общем случае металла A происходит растворение электрода (афинаж):

$$A^{0}(т) - 2\bar{e} \rightarrow A^{2+}(р\text{-}р)$$

В частности, этот вариант электролиза используется при электролитической очистке меди. Анод из технической меди (содержит примеси) растворяется, и чистая (электролитическая) медь выделяется на катоде.

2. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Химическая термодинамика, основы которой рассмотрены в предыдущей главе, определяет *принципиальную возможность* протекания реакции, однако ничего не может сказать о том, насколько *быстро* реакция пройдет. В химической термодинамике значимы только начальное и конечное состояния системы, а не отдельные промежуточные стадии, т. е. механизм реакции можно не учитывать. Изучением закономерностей протекания химических процессов во времени, а также их механизмов занимается другой раздел физической химии — *химическая кинетика*.

Для того чтобы химическая реакция осуществилась, т. е. произошел разрыв и образование связей, необходимо:

- столкновение реагирующих частиц на молекулярном уровне;
- наличие достаточного запаса энергии у этих частиц;
- оптимальная ориентация частиц в пространстве.

При сближении частиц энергия системы возрастает из-за взаимного отталкивания электронов. Если частицы обладают достаточной энергией (больше *энергии активации* E_a), происходит химическая реакция. На рис. 2.1 показан профиль потенциальной энергии вдоль пути реакции.

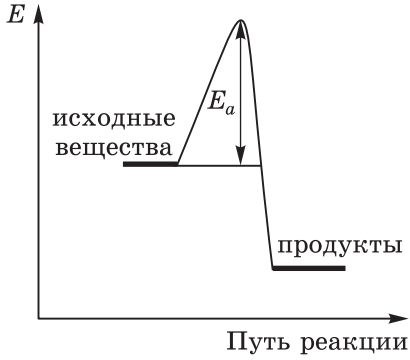


Рис. 2.1. Профиль потенциальной энергии вдоль пути реакции

Скорость химической реакции определяется числом продуктивных соударений частиц (элементарных актов реакции) в единичном объеме в единицу времени. На практике скорость реакции характеризуется изменением концентрации реагирующих веществ в единицу времени, а концентрацию можно определить.

Рассмотрим, например, реакцию разложения пероксида водорода:

$$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$$

Для этой реакции экспериментально получена зависимость концентрации $[H_2O_2]$ от времени (рис. 2.2). По этому графику можно определить скорость реакции.

- *Средняя скорость* для интервала времени $\Delta\tau$:

$$\upsilon = -\Delta C/\Delta\tau$$

Для реакции разложения H_2O_2 используем рис. 2.2:

$$\Delta C = C_2 - C_1 = (50 - 80) \cdot 10^{-5} = -3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

$$\Delta\tau = \tau_2 - \tau_1 = 60 - 40 = 20 \text{ с}$$

$$\upsilon = 3 \cdot 10^{-4}/20 = 1{,}5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/(л·с)}$$

- *Мгновенная скорость* в точке *A*:

$$\upsilon = -\mathrm{d}C/\mathrm{d}\tau$$

Для данного примера:

$$-\mathrm{d}C/\mathrm{d}\tau = \mathrm{tg}\,\alpha$$

$$\upsilon = (150 : 86) \cdot 10^{-5} = 1{,}7 \cdot 10^{-5} \text{ моль/(л·с)}$$

На скорость реакции влияют многие факторы:

- природа реагирующих веществ;
- концентрация реагирующих веществ;
- температура;
- катализатор;
- площадь поверхности раздела (для гетерогенных реакций);
- прочие энергетические воздействия (освещение, радиационное излучение и т. д.).

Влияние концентрации реагирующих веществ на скорость реакции. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ выражает основной закон химической кинетики — **закон действующих масс**:

> скорость химической реакции при постоянной температуре прямо пропорциональна произведению молярных концентраций реагирующих веществ, возведенных в определенные степени.

Запишем реакцию в общем виде:

$$AB + C \rightarrow AC + B$$

Скорость этой реакции:

$$\upsilon = k[AB]^n[C]^m \qquad (2.1)$$

В уравнении (2.1) [AB] и [C] — молярные концентрации реагирующих веществ, k — константа скорости реакции, равная скорости реакции при концентрациях 1 моль/л, $(m + n)$ — порядок реакции.

Показатели m и n определяются исключительно экспериментально; как правило, они не совпадают со стехиометрическими коэффициентами в уравнении реакции, что объясняют сложным механизмом химического взаимодействия, когда путь реакции

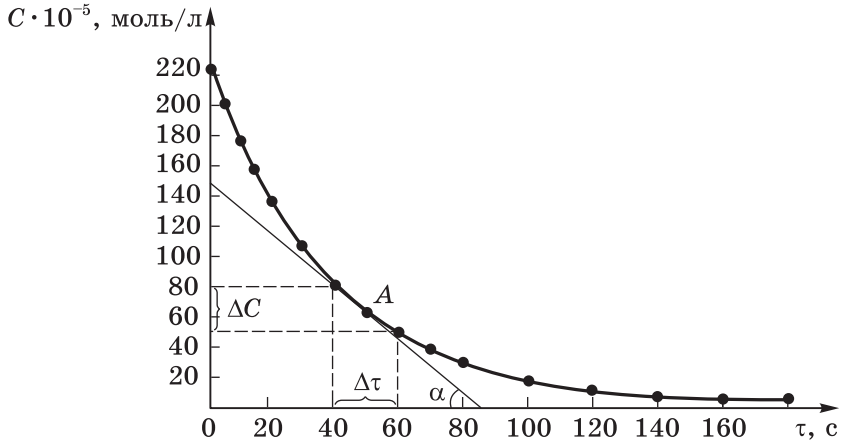


Рис. 2.2. Экспериментальная зависимость концентрации H_2O_2 от времени для реакции разложения пероксида водорода

состоит из нескольких *элементарных стадий* (*актов*). Количество частиц, участвующих в элементарном акте, называется *молекулярностью* реакции. Большинство реакций протекает как моно- и бимолекулярные.

Порядок реакции рассчитывают из данных, полученных в кинетическом эксперименте; при этом используют кинетическое уравнение[1]

$$-\mathrm{d}C/\mathrm{d}\tau = kC^n \qquad (2.2)$$

Если проинтегрировать это уравнение, можно заметить, что для реакций первого, второго и т. д. порядка график зависимости $C = f(\tau)$ при правильном выборе координат может быть линейным (табл. 2.1). Тангенс угла наклона прямой даст константу скорости реакции.

Таблица 2.1. Кинетические уравнения для реакций разного порядка

Порядок реакции	Кинетическое уравнение	Координаты, в которых график зависимости $C = f(\tau)$ линеен
0	$-\mathrm{d}C/\mathrm{d}\tau = k$	$C - \tau$
1	$-\mathrm{d}C/\mathrm{d}\tau = kC$	$\ln C - \tau$
2	$-\mathrm{d}C/\mathrm{d}\tau = kC^2$	$1/C - \tau$
n	$-\mathrm{d}C/\mathrm{d}\tau = kC^n$	$1/C^{n-1} - \tau$

[1] Правильно выбрать систему координат для графика $C = f(\tau)$ можно, преобразуя уравнение $\int \frac{1}{C^n}\mathrm{d}C = \int k\mathrm{d}\tau$

Таблица 2.2. Результаты обработки кинетических данных для реакции разложения пероксида водорода (рис. 2.2)

τ, с	10	20	40	60	80
C, моль/л	$1{,}7 \cdot 10^{-3}$	$1{,}3 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$
$\ln C$	–6,38	–6,64	–7,13	–7,60	–8,11

Вернемся к реакции разложения пероксида водорода. Результаты обработки кинетической кривой, построенной по экспериментальным данным в виде зависимости концентрации от времени (рис. 2.2), приведены в табл. 2.2. График зависимости $C = f(\tau)$ линеен в координатах $\ln C$ — τ (рис. 2.3). Следовательно, разложение пероксида водорода — реакция первого порядка, несмотря на то что в стехиометрическом уравнении при пероксиде водорода стоит коэффициент 2. Константу скорости этой реакции определим из тангенса угла наклона прямой: $k = \mathrm{tg}\,\alpha = 0{,}47 : 20 = 0{,}0235\ \mathrm{с}^{-1}$. Согласно рис. 2.2, в точке A $[H_2O_2] = 7 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Рассчитаем скорость реакции, используя полученное значение k:

$$v = k[H_2O_2] = 0{,}0235 \cdot 7 \cdot 10^{-4} = 1{,}6 \cdot 10^{-5}\ \text{моль/(л} \cdot \text{с)}$$

Это значение скорости реакции хорошо согласуется с кинетической кривой (рис. 2.2), а именно с мгновенной скоростью в точке A равной $1{,}7 \cdot 10^{-5}$ моль/(л · с).

Влияние температуры на скорость химической реакции. При повышении температуры скорость реакции, как правило, увеличивается; скорость элементарной реакции всегда увеличивается с температурой, что объясняют не столько увеличением скорости

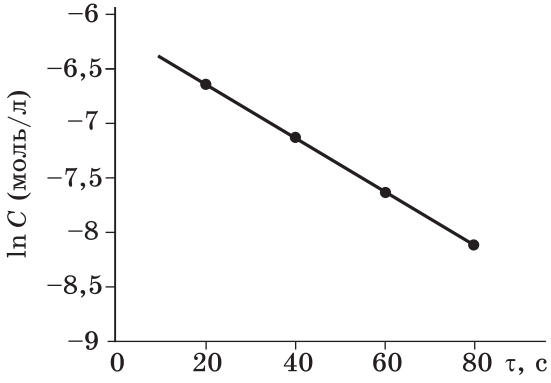


Рис. 2.3. График зависимости натурального логарифма концентрации от времени для реакции разложения пероксида водорода

движения молекул (увеличением числа соударений между ними), сколько в основном увеличением числа частиц с энергией, превышающей энергию активации E_a. Для многих реакций энергия активации составляет от 1 до 100 кДж/моль, что значительно выше средней кинетической энергии частиц, и только немногие частицы обладают энергией, превышающей E_a. На рис. 2.4 показано распределение частиц по энергии при двух температурах, $T_2 > T_1$, причем область, где частицы имеют $E > E_a$, заштрихована. При увеличении температуры максимум кривой смещается в сторону бóльших энергий и кривая несколько сглаживается. Это приводит к резкому возрастанию числа «активных» частиц и увеличению скорости реакции в 2–4 раза при увеличении температуры на 10° (*правило Вант-Гоффа*).

Зависимость константы скорости реакции от температуры описывает *уравнение Аррениуса*:

$$k = k_0 e^{-E_a/(RT)} RT \qquad (2.3)$$

Коэффициент k_0 не зависит от температуры, $k_0 = Z_0 P$, где Z_0 определяется массой и размером частиц; P — вероятность благоприятного расположения частиц в пространстве.

По температурной зависимости скорости реакции можно определить энергию активации E_a. В координатах $\ln k$ — $1/T$ получаем уравнение прямой: $\ln k = \ln k_0 - E_a/(RT)$; по тангенсу угла наклона прямой находим E_a.

Влияние катализатора на скорость реакции.

Катализатор — вещество, изменяющее скорость химической реакции и не расходующееся в процессе взаимодействия. Влияние катализатора на скорость реакции называют *катализом*.

Механизм действия катализатора, как правило, очень сложен. Однако можно утверждать, что в любом каталитическом процессе катализатор обязательно взаимодействует с веществом, благодаря чему уменьшается энергия активации E_a.

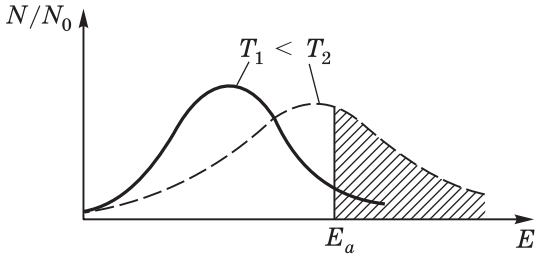


Рис. 2.4. Распределение частиц по энергии при температурах T_2 и T_1. N_0 — общее число частиц в системе; N/N_0 — доля частиц с заданной энергией

Рассмотрим разложение пероксида водорода H_2O_2. Для ускорения этой реакции можно использовать разные катализаторы.

Принято выделять следующие каталитические процессы:

- *гомогенный катализ* — реакция протекает в растворе, реагент и катализатор находятся в одном агрегатном состоянии, т. е. система однофазная, нет поверхности раздела. Пример гомогенного катализа — каталитическое разложение H_2O_2 в присутствии дихромата калия или фермента каталазы;
- *гетерогенный катализ* — реакция протекает на поверхности раздела фаз: обычно над твердым катализатором пропускают ток газов или твердый катализатор помещают в раствор реагирующих веществ. При разложении H_2O_2 катализатором служит твердый диоксид марганца MnO_2;
- *реакции ингибирования* протекают в присутствии веществ, замедляющих процесс, — *ингибиторов*. Например, при разложении H_2O_2 ингибитором служит фосфорная кислота.

В случае *гомогенного катализа* предполагается образование промежуточного соединения. Например, при разложении пероксида водорода образуется $K_2Cr_2O_9$:

$$2H_2O_2 + K_2Cr_2O_7 \xrightarrow{E_{a1}} 2H_2O + K_2Cr_2O_9$$

Энергия активации каталитической реакции (E_{a1}) много меньше энергии активации реакции, идущей без катализатора (E_a) (рис. 2.5). Промежуточный продукт $K_2Cr_2O_9$ затем разлагается, причем энергия активации реакции разложения $K_2Cr_2O_9$ (E_{a2}) также невелика:

$$K_2Cr_2O_9 \rightarrow K_2Cr_2O_7 + O_2$$

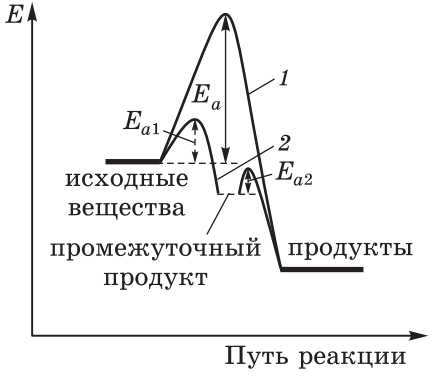


Рис. 2.5. Энергетическая диаграмма процесса без катализатора (*1*) и с катализатором (*2*)

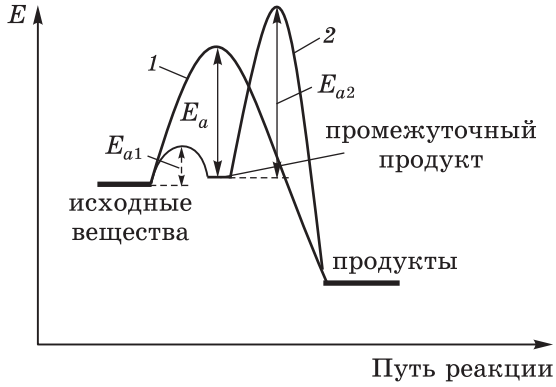


Рис. 2.6. Энергетическая диаграмма процесса без ингибитора (*1*) и с ингибитором (*2*)

Сумма энергий активации $E_{a1}+E_{a2}$ весьма мала ($E_{a1} \ll E_a$ и $E_{a2} \ll E_a$). Поэтому число активных частиц сильно увеличивается, скорость суммарной реакции разложения H_2O_2 возрастает. Так, фермент каталаза, катализирующий реакцию разложения пероксида водорода, уменьшает энергию активации до 21 кДж/моль (без каталазы 75 кДж/моль), что приводит к гигантскому ускорению реакции — при температуре 298 К примерно в 10^9 раз.

Ингибиторы также изменяют путь реакции (рис. 2.6). Однако для реакции превращения промежуточного соединения в конечный продукт энергия активации очень большая ($E_{a2} \gg E_a$), из-за чего такой процесс маловероятен и в итоге промежуточное соединение распадается с образованием исходных веществ.

Кинетика твердофазных реакций. До сих пор все рассуждения касались реакций в жидкой или газовой фазе, где реагирующие вещества контактируют на микроуровне (молекулы или ионы). Однако в гетерофазных процессах очень большое значение имеют площадь поверхности реагентов и свойства этой поверхности. Особенности протекания твердофазных реакций в основном обусловлены тем, что:

- реакция происходит на поверхности раздела фаз;
- доставка реагентов в зону реакции затруднена;
- в реакции образуется новая фаза.

В твердофазной реакции лимитирующая стадия связана с диффузией реагентов в слое продукта. Скорость диффузии зависит от площади поверхности раздела и пропорциональна коэффициенту диффузии, который в свою очередь зависит от температуры и природы реагирующих веществ. Коэффициент диффузии в твердой фазе очень мал и для разных атомов (ионов) составляет от

10^{-15} до 10^{-8} см^2/с. Для увеличения скорости доставки реагентов в зону реакции можно:

- повысить температуру (обычно диффузия заметна при температуре, составляющей $^2/_3 - ^3/_4$ температуры плавления продукта реакции);
- измельчить реакционную смесь, чтобы уменьшить толщину слоя, разделяющего реагенты;
- использовать вещества с повышенной реакционной способностью; например, при наличии в исходных веществах структурных дефектов увеличивается скорость диффузии во много раз.

Существенное влияние на скорость реакции оказывает процесс образования новой фазы. В начальный момент очень медленно происходит *зародышеобразование*, и только по достижении определенного размера зародышей реакция заметно ускоряется. Поэтому в реакционную смесь нередко вносят мелкие кристаллики, играющие роль зародышей новой фазы.

Рассмотрим синтез шпинели $MgAl_2O_4$. Как добиться оптимизации процесса? Шпинель $MgAl_2O_4$ можно получить двумя способами: 1) при спекании порошков оксидов MgO и Al_2O_3 и 2) из нитратов магния и алюминия, которые при плавлении разлагаются до высокодисперсных и реакционноспособных оксидов. В первом случае исходные вещества тщательно измельчают, прессованием готовят таблетки, которые подвергают длительному нагреванию при 1500 °С. Для интенсификации процесса, чтобы уменьшить толщину слоя продукта, весьма целесообразно повторно провести цикл измельчение–прессование–отжиг. Ускорить процесс и снизить температуру реакции удалось, когда был предложен второй способ синтеза шпинели. В качестве исходных веществ было предложено использовать кристаллогидраты нитратов магния и алюминия. При нагревании эти вещества плавятся в своей кристаллизационной воде и получившиеся из них оксиды смешиваются на «молекулярном уровне». Отжиг этой смеси при 1300 °С приводит к образованию шпинели. По сравнению с первым способом вторая технология требует гораздо меньшего времени.

3. СТРОЕНИЕ АТОМА

3.1. Атом как понятие

Древнегреческие философы считали, что при очень сильном измельчении материи можно получить некий очень маленький неделимый объект, несущий все свойства данной материи. Они называли такой неделимый объект атомом. Столетия не было вещественных подтверждений существования загадочного атома, ведь он слишком мал для наблюдения в отсутствие современных электронных микроскопов высокого разрешения. Впервые косвенное доказательство существования атома предложил Дальтон в начале XIX в. на основании обобщения результатов измерения атомных масс и расчетов массовых соотношений элементов в химических соединениях. Дальтон утверждал, что у одного химического элемента все атомы идентичны, у всех элементов разная атомная масса, любое химическое соединение состоит из атомов, по крайней мере, двух элементов, причем в химической реакции атомы не образуются и не исчезают, а переходят из одного соединения в другое.

В современной науке представление об атоме как химически неделимой электронейтральной частице сохранилось. Атом состоит из нуклонов (протонов и нейтронов) и электронов (табл. 3.1). Химические свойства любого вещества определены числом электронов в атоме и их распределением по энергии. Атомное ядро состоит из протонов и нейтронов. Заряд ядра атома равен числу протонов в ядре, а его масса — сумме числа протонов и нейтронов. В каждом атоме число протонов равно числу электронов.

> **Химический элемент** есть совокупность атомов с одинаковым зарядом ядра.

Таблица 3.1. Элементарные частицы в атоме

Частица	Символ	Масса, а. е. м.	Относительная масса (безразмерная величина)	Относительный заряд
Протон	$^{1}_{1}p$	1,0073	1	+1
Нейтрон	$^{1}_{0}n$	1,0087	1,0014	0
Электрон	$\bar{e}$	0,00055	0,00054	–1

Заряд ядра атома совпадает с порядковым номером элемента в Периодической системе. Атомы элемента могут содержать разное число нейтронов и, следовательно, иметь разную атомную массу. Разновидности атомов элемента с разной атомной массой называют *изотопами*.

Масса любого атома определяется массой нуклонов, а относительный вклад электронов пренебрежимо мал. Масса нуклона (см. табл. 3.1) мала, а массы протона и нейтрона очень близки. Для удобства введена система относительных единиц — атомные единицы массы (а. е. м.). 1 а. е. м. $= 1{,}66 \cdot 10^{-27}$ кг. Для изотопа углерода ^{12}C атомная масса принята равной 12,00 а. е. м.

3.2. Модель строения атома. Уравнение Шрёдингера

Первая модель атома появилась в конце XIX в. вслед за открытием электрона Томпсоном, который исследовал отклонение катодных лучей в магнитном поле и рассчитал отношение заряда электрона к его массе (e/m). Через несколько лет Резерфорд предложил планетарную модель атома (рис. 3.1). Однако сразу же возник правомерный вопрос, почему отрицательно заряженный электрон не падает на положительно заряженное ядро. Ответ дала теория Бора, согласно которой энергия электрона меняется не непрерывно (не плавно), а *квантами* (дискретно). Иными словами, электроны могут двигаться только по определенным орбитам и иметь дискретные значения энергии. Модель Бора хорошо удовлетворяла атомным спектрам, но имела и существенные недостатки. В первую очередь модель противоречила *принципу неопределенности Гейзенберга* ($\Delta x \cdot \Delta m \cdot v \geqslant h/2\pi$, где h — постоянная Планка), согласно которому невозможно одновременно с одинаковой точностью определить координаты электрона в пространстве и его импульс.

При описании строения атома необходимо учитывать волновую природу электрона. Согласно *уравнению де Бройля*, масса и скорость частицы связаны с длиной волны: $\lambda = h/mv$. Распро-

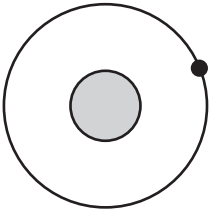


Рис. 3.1. Планетарная модель атома водорода по Резерфорду: электроны движутся вокруг ядра

странение волны, т. е. передвижение частиц квантового мира, описывается *волновой функцией* Ψ, которая связана с энергией уравнением Шрёдингера:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Здесь E — полная энергия частицы, $\hat{H}$ — оператор Гамильтона, представляющий собой сумму частных вторых производных волновой функции по координатам. Из уравнения Шрёдингера следует дискретность разрешенных энергетических состояний электрона, постулированная Бором. Кроме того, квадрат модуля волновой функции $|\Psi|^2$ соответствует вероятности нахождения электрона в некотором объеме вокруг точки с координатами (x, y, z); эта величина названа *электронной плотностью*.

Решение уравнения Шрёдингера дает общее выражение для функции $\Psi(x, y, z)$. Точное решение возможно только для атома водорода и водородоподобных ионов. Такие решения называют орбиталями $\Psi(n, l, m)$, где n, l, m — квантовые числа, подразумевая под орбиталью области пространства, где вероятность нахождения электрона $\geqslant 95\%$.

Атомной орбиталью называется волновая функция электрона в атоме.

3.3. Орбитали. Квантовые числа

Орбиталь описывается набором трех квантовых чисел. *Главное* квантовое число n может быть любым натуральным числом от 1 до бесконечности; оно определяет энергию и размеры орбитали. Для атома водорода $E = -13{,}6/n^2$ эВ. Главное квантовое число показывает затраты энергии при переходе атома из основного в возбужденное состояние или между возбужденными состояниями атома водорода. Например, $E_{1-2} = (13{,}6/1^2 - 13{,}6/2^2) = 10{,}2$ эВ и $E_{2-3} = (13{,}6/2^2 - 13{,}6/3^2) \approx 1{,}9$ эВ.

$$1 \text{ эВ} = 4{,}35 \cdot 10^{-18} \text{ Дж}$$

Орбитальное квантовое число l соответствует орбитальному моменту количества движения $M = (h/2\pi)[l(l+1)]^{1/2}$. Это квантовое число определяет форму (симметрию) орбитали и принимает значения 0, 1, ... $(n-1)$; соответствующие орбитали обозначают буквами латинского алфавита, например $l = 0$ — s-орбиталь, $l = 1$ — p-орбиталь, $l = 2$ — d-орбиталь и т. д. Для квантового числа n существует n значений орбитального квантового числа l. Например, если $n = 3$, то $l = 0$, 1 и 2, следовательно, третий энергетический уровень расщепляется на s-, p- и d-орбитали (табл. 3.2).

Таблица 3.2. Квантовые числа и орбитали

n	l	m_l	Орбиталь	Число орбиталей
1	0	0	$1s$	1
2	0	0	$2s$	4
	1	–1, 0, 1	$2p_x$, $2p_y$, $2p_z$	
3	0	0	$3s$	9
	1	–1, 0, 1	$3p_x$, $3p_y$, $3p_z$	
	2	–2, –1, 0, 1, 2	$3d_{xy}$, $3d_{xz}$, $3d_{yz}$, $3d_{z^2}$, $3d_{x^2-y^2}$	
4	0	0	$4s$	16
	1	–1, 0, 1	$4p_x$, $4p_y$, $4p_z$	
	2	–2, –1, 0, 1, 2	$4d_{xy}$, $4d_{xz}$, $4d_{yz}$, $4d_{z^2}$, $4d_{x^2-y^2}$	
	3	–3, –2, –1, 0, 1, 2, 3	$4f_{x^3}$, $4f_{y^3}$, $4f_{z^3}$, $4f_{x(y^2-z^2)}$, $4f_{y(z^2-x^2)}$, $4f_{z(x^2-y^2)}$, $4f_{xyz}$	

Магнитное квантовое число m (или m_l) определяет пространственную ориентацию орбитали и соответствует проекции орбитального момента количества движения M электрона на направление r в пространстве: $M_r = (h/2p)m$. Квантовое число m_l принимает значения от $-l$ до $+l$ с шагом 1, т. е. для квантового числа l найдется $(2l+1)$ значений квантового числа m. Так, для $l = 2$ существует пять значений m и, следовательно, пять d-орбиталей с разным расположением в координатном пространстве (рис. 3.2, *в*).

Совокупность квантовых чисел n, l и m определяет энергию, форму и пространственное расположение орбиталей.

Уравнение Шрёдингера обычно решают не в декартовых, а в полярных координатах. В таком случае волновая функция представлена произведением двух функций $R(r)Y(\theta, \varphi)$, где R — радиальная составляющая волновой функции, зависящая от расстояния от центра ядра r, Y — угловая составляющая волновой функции, зависящая от углов θ и φ (угловых координат). Радиальная составляющая описывает

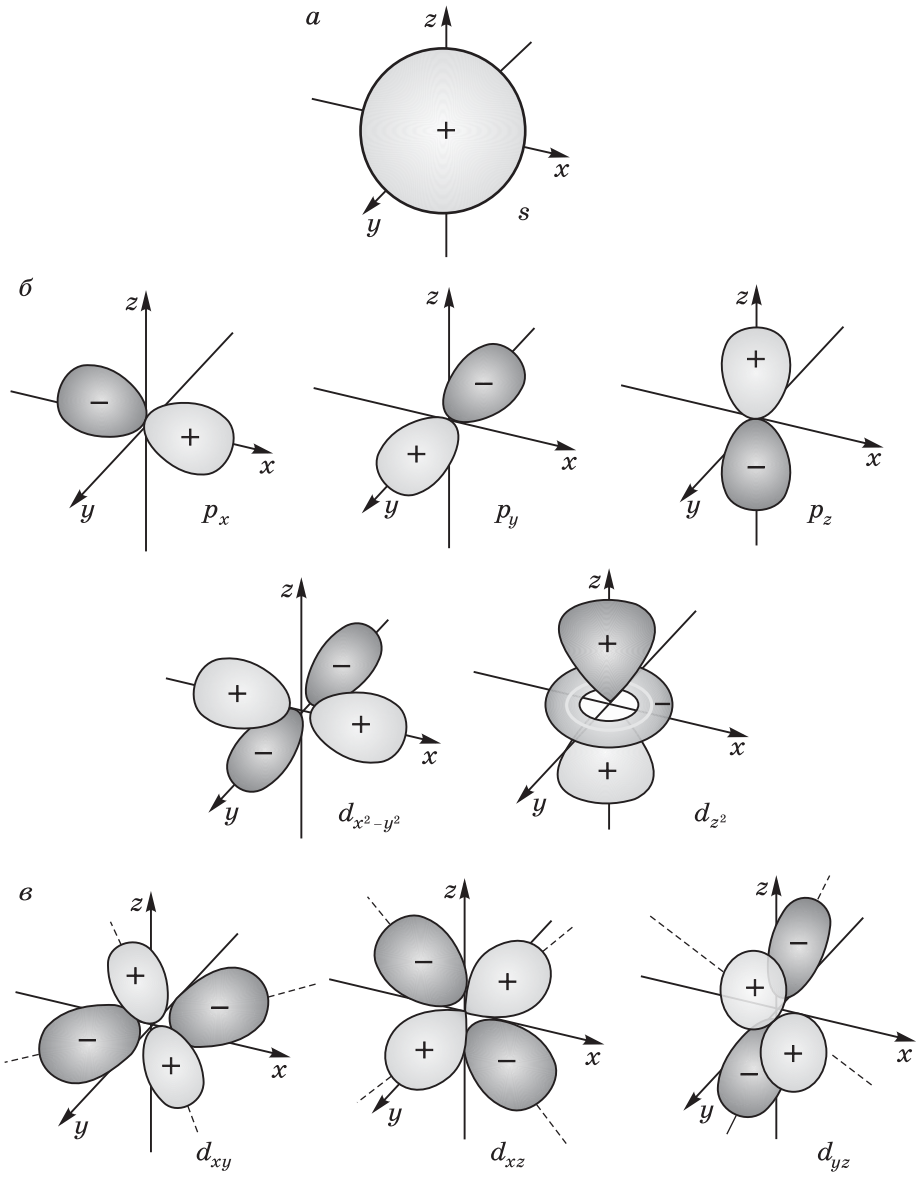


Рис. 3.2. Геометрия (форма) орбиталей: *а* — *s*-орбиталь, *l* = 0; *б* — *p*-орбитали, *l* = 1; *в* — *d*-орбитали, *l* = 2

изменение электронной плотности как функции расстояния от центра ядра и определяет форму орбитали, тогда как угловая составляющая связана с формой и ориентацией орбитали в пространстве и определяет знак волновой функции. Функция радиального распределения $P(r) = 4\pi r^2 R(r)^2$ по-

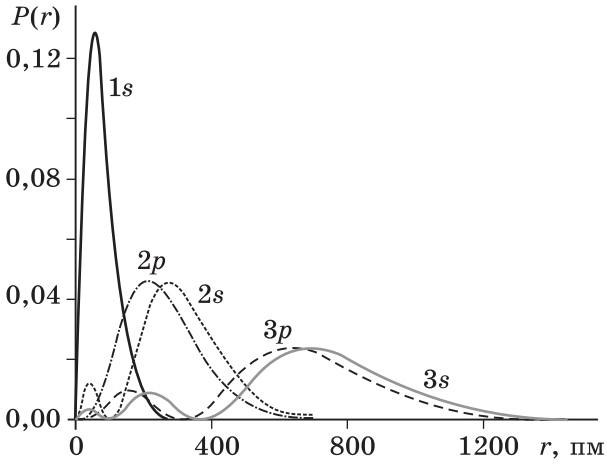


Рис. 3.3. Функция радиального распределения для некоторых орбиталей

казывает вероятность нахождения электронной плотности на расстоянии r от ядра (рис. 3.3). Кривые $P(r)$ имеют максимумы, соответствующие наибольшей электронной плотности, и узлы — расстояния от ядра, при которых $P(r) = 0$. Число максимумов определяет разность квантовых чисел $n - l$, число узлов на единицу меньше, т. е. $n - l - 1$. Легко заметить, что не имеют узлов и характеризуются одним максимумом орбитали $1s$, $2p$, $3d$, $4f$, т. е. орбитали с минимальным квантовым числом n для данного квантового числа l.

3.4. Электроны на орбиталях

Для описания размещения электрона на орбитали требуется дополнительное квантовое число. Оно называется спиновым квантовым числом или просто *спином* и обозначается s или m_s; это собственная характеристика электрона. Условно считают, что спин электрона отражает собственное вращение электрона, которое может совпадать с вектором внешнего магнитного поля или быть ему противоположным, в соответствии с чем квантовое число s может принимать лишь два значения: $+^1/_2$ и $-^1/_2$.

В атоме водорода единственный электрон в основном энергетическом состоянии расположен на $1s$-орбитали и характеризуется четырьмя квантовыми числами, для которых возможны два набора значений (n, l, m, s): 1, 0, 0, $+^1/_2$ или 1, 0, 0, $-^1/_2$. При получении необходимой энергии атом водорода перейдет в возбужден-

ное состояние, которому соответствует другое главное квантовое число. Например, для $n = 2$ возможно размещение электрона на $2s$- или $2p$-орбитали, причем в обоих случаях энергия возбужденного состояния одинаковая. Равенство энергии двух или более орбиталей называется *вырождением*. В данном случае одинаковую энергию имеют четыре орбитали — одна s и три p; эти орбитали четырежды вырожденные.

В атоме большей сложности (а любой атом с числом электронов более одного называется многоэлектронным) иная ситуация. Под влиянием электрон-электронного взаимодействия в многоэлектронном атоме орбитальные подуровни соответствуют неодинаковой энергии. Например, $2s$-орбитали ниже по энергии, чем $2p$-орбитали, и частично снимается вырождение: $2s$-орбиталь в вырождении не участвует и только три $2p$-орбитали трижды вырожденные. Для квантового числа n энергия орбиталей в многоэлектронном атоме меняется в последовательности $E_s < E_p < E_d < E_f$, причем с ростом заряда ядра энергия всех орбиталей понижается, а в пределах одного периода возрастает разница энергий подуровней. Для простоты описания многоэлектронного атома используют одноэлектронное приближение и вводится понятие *эффективного заряда* ядра $Z^* = Z - S$, где S — константа экранирования, зависящая от квантовых чисел n и l. Суть экранирования заключается в том, что электроны внешних орбиталей (валентные электроны) взаимодействуют с ядром через электронную оболочку внутренних орбиталей. Между внешними и внутренними электронами действуют силы отталкивания, и поэтому притяжение внешних электронов к ядру меньше, чем было бы в отсутствие электронов на внутренних оболочках; следовательно, эффективный заряд ядра меньше, чем число протонов в атоме (табл. 3.3).

Таблица 3.3. Эффективный заряд ядра для некоторых элементов

Атом	Li	B	N	F	Na	Al	Si	Ga	Ge
Z^*	1,28	2,42	3,83	5,10	2,51	4,07	4,29	6,22	6,78
Z	3	4	5	9	11	13	14	31	32

Энергия орбиталей в многоэлектронном атоме меняется в соответствии с *правилом Клечковского*: орбитальная энергия увеличивается с увеличением суммы $n + l$, а при одинаковой сумме этих квантовых чисел повышается с увеличением n (рис. 3.4).

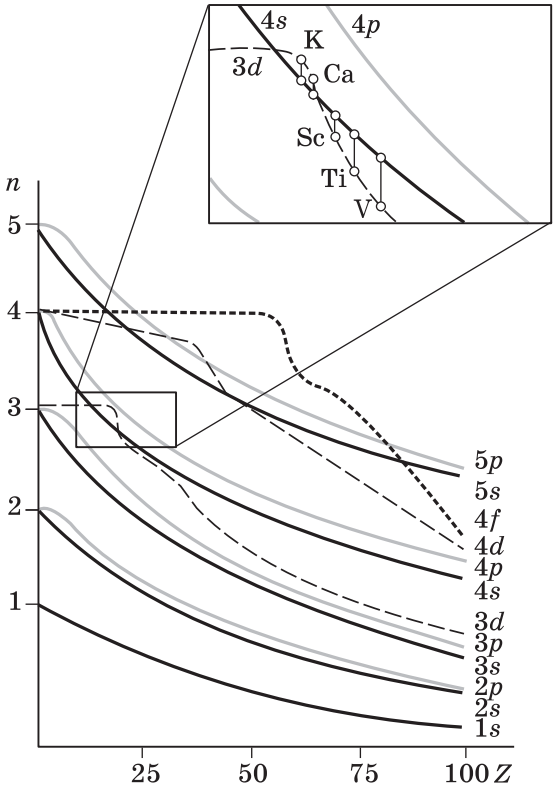


Рис. 3.4. Зависимость энергии орбиталей от заряда ядра Z для разных квантовых чисел n

Размещение электронов на орбиталях следует нескольким правилам. Прежде всего это известный *принцип наименьшей энергии*: электроны в первую очередь заселяют орбитали с наименьшей энергией. При этом нельзя забывать о *запрете Паули* (в одном атоме не может быть двух электронов с одинаковым набором квантовых чисел) и следствии из этого принципа (на одной орбитали могут находиться два электрона с противоположными спинами $s = +^1/_2$ и $-^1/_2$). Наконец, действует *первое правило Хунда*, требующее, чтобы на орбиталях с одинаковым квантовым числом l электроны распределялись так, чтобы суммарный спин $S = \Sigma s$ был *максимальным*. Это значит, что при заполнении подуровня с квантовым числом l сначала на орбиталях размещаются по одному электрону с $s = +^1/_2$ и лишь после того, как уровень заполнен наполовину, на орбитали может появиться электрон с $s = -^1/_2$. Например, в атоме элемента Li ($Z = 3$) два электрона сначала заселяют низший по энергии уровень $1s$, что соответствует предыдущему благородному газу He, а третий электрон

располагается на $2s$-орбитали. Электронная конфигурация элемента Li: $1s^2 2s^1$, или $[He]2s^1$. Выделение электронной конфигурации благородного газа He подчеркивает, что электроны надо делить на внутренние и валентные, причем только последние не относятся к конфигурации, описываемой символом [He]. В атоме элемента C ($Z = 6$) электроны заселят $1s$- и $2s$-орбитали (четыре электрона), только после этого оставшиеся два электрона займут места на двух разных $2p$-орбиталях (согласно правилу Хунда). Электронная конфигурация C: $1s^2 2s^2 2p^2$, или $[He]2s^2 2p^2$. Другие примеры электронных конфигураций атомов элементов приведены в табл. 3.4.

Таблица 3.4. Электронные конфигурации атомов некоторых элементов

Атом	Заряд ядра Z	Электронная конфигурация	Схема заполнения орбиталей электронами
He	2	$1s^2$	↑↓
Be	4	$[He]2s^2$	↑↓
Si	14	$[Ne]3s^2 3p^2$	↑ ↑
S	16	$[Ne]3s^2 3p^4$	↑↑ ↑ ↑
Ti	22	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$ $[Ar]3d^2 4s^2$ (Ar: 18ē)	↑ ↑
Cr	24	$[Ar]3d^5 4s^1$	↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ $E(4s) \approx E(3d)$ Правило Хунда: $S = {}^1/_2 \cdot 6 = 3$
As	33	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$ $[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^3$	↑ ↑ ↑

3.5. Характеристические свойства атомов

Размер атома не может быть точно определен ввиду отсутствия четкой границы электронного облака. Свойства электронного облака, в том числе его распространенность в пространстве, зависят от того, какие внешние возмущения атом испытывает, каким образом атом участвует в образовании тех или иных химических соединений. Говоря о размере атома, надо четко указывать, о чем идет речь — о ионном, ковалентном, вандерваальсовом или, возможно, о других радиусах. В частности, размер электронного облака атома с учетом взаимодействий электронов между собой и с ядром называется *орбитальным радиусом* атома $R_{ат}$.

Минимальную энергию, которую нужно затратить при удалении одного электрона от атома в основном состоянии, называют *первым потенциалом ионизации* I_1, $E = I_1$, при удалении следующего (второго) электрона — вторым потенциалом ионизации I_2:

$$A(г) \rightarrow A^{+}(г) + \bar{e} \qquad E = I_1$$

$$A^{+}(г) \rightarrow A^{2+}(г) + \bar{e} \qquad E = I_2$$

Для каждого элемента можно записать последовательно столько потенциалов ионизации, сколько электронов у атома на валентном уровне. Удаление каждого электрона приводит к увеличению положительного заряда на атоме, и величины потенциалов ионизации возрастают в ряду $I_1 < I_2 < I_3 < ... < I_n$. Потенциал ионизации выражают в единицах энергии. Например, для водорода H и серы S: I_1(H) = 13,6 эВ, или 1312 кДж/моль; I_1(S) = 10,6 эВ, или 1022 кДж/моль.

Сродство атома элемента к электрону (или просто *сродство к электрону*) A_e определяется как энергия, высвобождаемая при присоединении одного электрона к этому атому. В процессе $X(г) + \bar{e} \rightarrow X^{-}(г)$ высвобождается энергия, равная сродству к электрону, т. е. $E = A_e$. Если $A_e > 0$, присоединение электрона к атому энергетически выгодно; отрицательный знак, $A_e < 0$, указывает, что при присоединении электрона к атому затрачивается энергия. Сродство к электрону A_e, как и потенциал ионизации I_n, выражают в электрон-вольтах или в килоджоулях. Например, для атома хлора $A_e = 3{,}62$ эВ, или 349 кДж/моль, а значит, образование хлорид-аниона из атома хлора энергетически выгодно.

Атомы, имеющие неспаренные электроны на валентных орбиталях, обладают ненулевым магнитным моментом, $\mu \neq 0$. В первом приближении магнитный момент связан только с суммарным спином атома: $\mu = 2[S(S+1)]^{1/2}$. В суммарный спин атома вносят вклад только неспаренные электроны, поэтому магнитный момент можно оценить по формуле: $\mu = [n(n+2)]^{1/2}$. Выражаемый таким способом магнитный момент называют эффективным $\mu_{эфф}$. Если все электроны в атоме спарены, $\mu_{эфф} = 0$; такой атом называется *диамагнитным*. Атомы, для которых $\mu_{эфф} > 0$, *парамагнитные*.

Смещение электронной плотности к одному из атомов при взаимодействии других атомов характеризуется *электроотрицательностью*. Строго говоря, электроотрицательность служит мерой полярности химической связи между атомами разных элементов и показывает на качественном уровне, насколько электронная плотность между этими атомами смещена к одному из них. Известно несколько методов оценки электроотрицательности. Первая эмпирическая шкала электроотрицательностей атомов элементов была предложена Полингом.

Для оценки способности атома в молекуле притягивать электроны, т. е. электроотрицательности, Полинг предложил сравнивать экспериментальные энтальпии диссоциации D, которые для пары атомов A и B определяет полусумма:

$$D_{A-B} = {}^{1}/_{2}(D_{A-A} + D_{A-B})$$

Разность ΔD (в электрон-вольтах) Полинг связал с разностью электроотрицательностей $\Delta\chi^{P}$ элементов A и B:

$$(\Delta D)^{1/2} = \Delta\chi = \chi^{P}_{A} - \chi^{P}_{B}$$

За точку отсчета Полинг выбрал электроотрицательность водорода, приписав водороду $\chi^{P}_{H} = 2{,}2$; несмотря на формальную необходимость выражать электроотрицательность в эВ$^{-1}$, Полинг постулировал, что электроотрицательность — безразмерная величина. Для других элементов величины χ^{P} были вычислены. Величины χ^{P} некоторых элементов приведены в табл. 3.5. Общая тенденция в Периодической системе такова: вдоль периода слева направо и по группе снизу вверх электроотрицательности элементов увеличиваются, хотя наблюдаются и отклонения, связанные с особенностью строения электронных оболочек некоторых элементов.

Наряду со шкалой электроотрицательности Полинга χ^{P} нашла применение также шкала Оллреда–Рохова χ^{AR}, основанная на расчете электростатического влияния эффективного заряда ядра $Z_{эфф}$ на валентные электроны, находящиеся на расстоянии ковалентного радиуса. Электростатический потенциал частицы пропорционален ее обратному радиусу; соответствующая электростатическая сила обратно пропорциональна квадрату радиуса атома Z/r^2. Для расчета электроотрицательности по Оллреду–Рохову χ^{AR} была предложена формула

$$\chi^{AR}_{A} = 3590(Z_{эфф}/r^2) + 0{,}774$$

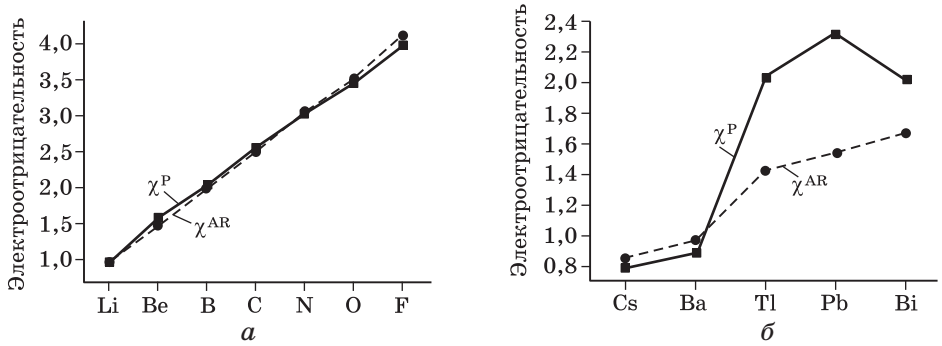


Рис. 3.5. Электроотрицательность непереходных элементов второго (*а*) и шестого (*б*) периодов в разных шкалах (по Полингу и по Оллреду–Рохову)

Таблица 3.5. Электроотрицательность непереходных элементов по шкале Полинга. В скобках приведены оценочные значения для элементов, не имеющих стабильных изотопов

H 2,2						
Li 0,98	**Be** 1,57	**B** 2,04	**C** 2,55	**N** 3,04	**O** 3,44	**F** 3,98
Na 0,93	**Mg** 1,31	**Al** 1,61	**Si** 1,90	**P** 2,19	**S** 2,58	**Cl** 3,16
K 0,82	**Ca** 1,00	**Ga** 1,81	**Ge** 2,01	**As** 2,18	**Se** 2,55	**Br** 2,96
Rb 0,82	**Sr** 0,95	**In** 1,78	**Sn** 1,96	**Sb** 2,05	**Te** 2,10	**I** 2,66
Cs 0,79	**Ba** 0,89	**Tl** 2,04	**Pb** 2,33	**Bi** 2,02	**Po** (2,0)	**At** (2,2)

Численные коэффициенты в этой формуле связывают шкалу Оллреда–Рохова со шкалой Полинга. Обе шкалы одинаково отражают тенденции изменения электроотрицательности по группам и периодам Периодической таблицы (рис. 3.5). Элементы шестого периода, для которых вклады экранирования 6*s*-орбиталей в величины эффективного заряда существенны, по шкале Оллреда–Рохова оказываются значительно менее электроотрицательными, чем по шкале Полинга. Следует также отметить, что подход Оллреда–Рохова позволяет вычислить электроотрицательность благородных газов, включая гелий, неон и аргон, не образующих химических соединений.

Электроотрицательность элемента приведена в табл. 3.5 с точностью до сотых долей, однако не всегда такая точность оправданна. Это связано с тем, что электроотрицательность по своей сути только отражает смещение электронной плотности от или к данному атому, но один и тот же элемент в разных соединениях может, проявляя разные степени окисления, демонстрировать разную способность к притягиванию связывающей плотности. В связи с этим для некоторых элементов величины электроотрицательности вовсе не так однозначны и зависят от формальной степени окисления, например для Sn(+2) и Sn(+4) $\chi^P = 1{,}8$ и 2,0 соответственно.

3.6. Строение атомного ядра. Превращения атомов

Современная наука уже не считает протоны и нейтроны, образующие атомное ядро, неделимыми. Эти элементарные частицы состоят из еще более мелких объектов, называемых *кварками*, которые относят к фундаментальным частицам (табл. 3.6). Например, протон состоит из двух *u*-кварков и одного *d*-кварка, нейтрон — из одного *u*-кварка и двух *d*-кварков. Между собой кварки связаны особыми силами. Этим так называемым *сильным взаимодействиям* отвечает огромная энергия, но действуют они только на очень коротких расстояниях, сопоставимых с размером атомного ядра. Энергия этих ядерных взаимодействий обусловливает дефект массы ядра. Только масса ядра атома водорода точно равна массе одного протона. Во всех прочих случаях масса ядра меньше суммы масс составляющих ядро нуклонов. Например, масса ядра гелия He меньше суммарной массы двух протонов и двух нейтронов 2p + 2n на 0,03 а. е. м. Согласно уравнению Эйнштейна $\Delta E = \Delta mc^2$, связывающему изменение энергии ΔE с потерей массы Δm и скоростью света c, дефекту массы ядра гелия соответствует энергия ~28 МэВ, или $2{,}7 \cdot 10^9$ кДж/моль. Учитывая, что ядро гелия состоит из двух протонов и двух нейтронов, можно утверждать, что средняя энергия связи на один нуклон составляет ~7 МэВ.

Таблица 3.6. Характеристики фундаментальных частиц

Семейство 1		Семейство 2		Семейство 3	
Частица	**Масса**[a]	**Частица**	**Масса**[a]	**Частица**	**Масса**[a]
Электрон	0,00054	Мюон	0,11	Тау	1,9
Нейтрино	10^{-8}	Мюонное нейтрино	0,0003	Тау-нейтрино	0,033
u-Кварк	0,0047	*c*-Кварк	1,6	*t*-Кварк	189,0
d-Кварк	0,0074	*s*-Кварк	0,16	*b*-Кварк	5,2

[a] Масса протона $m_p = 1{,}673 \cdot 10^{-27}$ кг.

Таблица 3.7. Периоды полураспада некоторых изотопов

Изотоп	$\tau_{1/2}$
$^{212}_{84}Po$	$3 \cdot 10^{-7}$ секунд
$^{214}_{83}Bi$	19,7 минут
$^{224}_{88}Ra$	3,64 суток
$^{210}_{82}Pb$	19,7 лет
$^{14}_{6}C$	$5,7 \cdot 10^{3}$ лет
$^{238}_{92}U$	$4,5 \cdot 10^{9}$ лет
$^{232}_{90}Th$	$1,4 \cdot 10^{10}$ лет

Сильные взаимодействия не всегда способны удержать нуклоны вместе. Ядра атомов некоторых изотопов могут подвергаться радиоактивному распаду; такие изотопы называются *радиоактивными*. Радиоактивный распад требует преодоления высокого активационного барьера, поэтому этот процесс, как правило, очень медленный. Скорость радиоактивного распада характеризуется фундаментальной константой изотопа, называемой *периодом полураспада* $\tau_{1/2}$, который равен времени, необходимому для распада половины имеющихся на данный момент ядер этого изотопа. Периоды полураспада некоторых радиоактивных изотопов приведены в табл. 3.7.

При радиоактивном распаде многих элементов происходит эмиссия α-частиц (ядер гелия $^{4}_{2}He$), эмиссия β-частиц (электронов $\bar{e}$) или противоположных по заряду позитронов p^{+}. Например, распад изотопа $^{14}_{6}C$ приводит к образованию изотопа азота с той же массой:

$$^{14}_{6}C \rightarrow {}^{14}_{7}N + \beta^{-}$$

Эмиссия α- и β-частиц может сопровождаться испусканием γ-частиц — электромагнитных излучений высокой энергии, например:

$$^{238}_{92}U \rightarrow {}^{234}_{90}Th + {}^{4}_{2}He + \gamma$$

Ядерная реакция, обратная радиоактивному распаду, названа *ядерным синтезом*. Эти превращения осуществляются путем

бомбардировки вещества частицами, которым сообщена высокая энергия. Так, при действии на бериллий Be положительно заряженных α-частиц образуется стабильный изотоп углерода $^{12}_{6}C$:

$$^{9}_{4}Be + ^{4}_{2}He \rightarrow ^{12}_{6}C + ^{1}_{0}n$$

В этой реакции под действием α-частиц из бериллия синтезируют углерод (стабильный изотоп!), что сопровождается испусканием нейтронов. При синтезе новых элементов с порядковыми номерами выше 104 применяют более тяжелые ядра. Так, синтез элемента № 114 (флеровия Fl) осуществлен бомбардировкой плутониевой мишени ядрами кальция по реакции:

$$^{244}_{94}Pu + ^{48}_{20}Ca \rightarrow ^{288}_{114}Fl + 4\,^{1}_{0}n$$

Последняя реакция демонстрирует общий подход к синтезу сверхтяжелых элементов. Суть процесса заключается в бомбардировке мишеней из тяжелых элементов ускоренными пучками ионов наиболее стабильных элементов. Так, самый тяжелый на сегодня элемент оганесон синтезирован бомбардировкой мишени, сделанной из калифорния ^{249}Cf, изотопом ^{48}Ca. Период полураспада получаемого изотопа ^{294}Og 0,89 мс, поэтому ядра элемента фиксируют по его радиоактивному распаду.

4. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

4.1. Природа химической связи

Химическая связь — это совокупность сил, удерживающих вместе два или несколько атомов или ионов. Несмотря на разнообразие ее механизмов, химическая связь определяется силами электростатического притяжения и отталкивания, энергия которых зависит от строения электронных оболочек взаимодействующих атомов.

При взаимном пространственном расположении двух атомов, обеспечивающем меньшую энергию системы по сравнению с бесконечно удаленным положением, образуется химическая связь. Энергетический выигрыш называется *энергией связи*. Чем прочнее связь, тем больше ее энергия и тем меньше общая энергия системы. В образовании связи принимают участие электроны валентных оболочек (валентные электроны); считают, что взаимодействие электронов связи с электронами завершенных энергетических уровней ничтожно мало.

При сближении двух атомов между ними происходит взаимодействие, обусловленное двумя принципиально противоположными силами — притяжением и отталкиванием. Чем меньше расстояние между атомами, тем больше энергия их взаимодействия. Силы притяжения и отталкивания неоднородны и обусловлены разными процессами.

Притяжение возникает:

а) при электростатическом взаимодействии противоположно заряженных ионов или частичных (эффективных) зарядов;
б) как результат взаимодействий электронов, приводящих к образованию связывающих состояний;
в) под действием дисперсионных сил (дипольных взаимодействий).

Отталкивание обусловлено:

а) электростатическими взаимодействиями одноименно заряженных ионов или частичных зарядов;
б) взаимодействиями электронов завершенных энергетических уровней;
в) электростатическим отталкиванием сблизившихся ядер.

Вклады того или иного вида взаимодействий в связь могут быть различными. В зависимости от доминирующего типа взаимодействия различают связи различного типа: ионные, ковалентные, металлические и вандерваальсовы.

Развитие современных представлений о химической связи берет начало в 1916 г., когда Дж. Н. Льюис предложил принцип разграничения ионной и ковалентной связей. Он постулировал,

что при образовании *ионной связи* происходит ионизация и перенос электронной плотности с одного атома на другой, а *ковалентной связи* — обобществление электронных пар взаимодействующими атомами.

Льюис предложил использовать графические формулы молекул, где можно показывать расположение электронов связи. Построение графических формул было основано на выполнении двух требований: электроны в молекулах спарены и каждый атом реализует завершенную электронную конфигурацию, используя свои собственные валентные электроны и электроны других атомов, участвующих в образовании связи. Для записи формулы химического соединения с ковалентной связью Льюис предложил систему символов графической кодификации (*графические формулы Льюиса*). В этой системе электроны, образующие химическую связь, обозначают точками (·), а валентные электроны, локализованные на атомах, крестиками (×). Например, в молекуле HF два электрона (две точки) по одному от H и F образуют простую ковалентную связь, а у фтора остались шесть валентных электронов (крестики) — три электронные пары (рис. 4.1). В такой формуле показано не только число электронов, задействованных в химической связи, но и общее число валентных электронов всех атомов в молекуле. По Льюису все электроны должны быть спарены и каждая ковалентная связь образуется в простейшем случае одной электронной парой, а в других случаях — двумя или тремя электронными парами. При наличии неспаренного электрона данная частица является радикалом.

Графическая система Льюиса применима как к двухатомным, так и к многоатомным молекулам. Для упрощения графической символики и распространения ее на многоатомные молекулы пара точек, обозначающих химическую связь, была заменена линией. Тогда простая связь обозначается одной линией, двойная — двумя, тройная — тремя, а неподеленную электронную пару, локализованную на данном атоме, показывали с помощью не точек, а крестиков, если это было необходимо.

В основе подхода Льюиса лежит представление о том, что все атомы непереходных элементов, кроме водорода и гелия, стремятся реализовать электронный октет. Формирование электронной оболочки из восьми электронов достигается при комбинации поделенных и неподеленных электронных пар. Например, в показан-

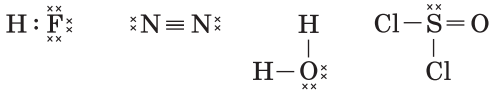


Рис. 4.1. Графические формулы Льюиса

ной на рис. 4.1 молекуле азота в окружение каждого атома входит одна неподеленная пара, локализованная на этом атоме, и три связывающие пары, обеспечивающие тройную связь. В молекуле H_2O атом кислорода имеет две неподеленные пары и две связывающие электронные пары, поделенные с двумя атомами водорода. Очевидно, что в молекуле воды атом кислорода (непереходный элемент) стремится к реализации электронного октета, используя все свои валентные орбитали: одна *s*-орбиталь и три *p*-орбитали. Для заполнения своих орбиталей требуются четыре пары электронов. Поэтому и говорят о *правиле октета*. Легко заметить, что для водорода, у которого одна валентная 1*s*-орбиталь, правило октета трансформируется в *правило дублета*, а для переходных металлов — правило 18-электронной оболочки (однако в общем случае последнее правило «не работает» из-за особенностей строения *d*-электронного подуровня).

Подход Льюиса указывает на то, что образование молекул основано на взаимодействии атомов, приводящем к обобществлению электронных пар. Для простой (одинарной) ковалентной связи между двумя атомами требуется одна поделенная электронная пара; это двухцентровая двухэлектронная связь (2*c*–2*e*).

Графические формулы Льюиса показывают, как соединены атомы в молекуле, какова кратность связи и сколько имеется неподеленных электронных пар. На качественном уровне представления Льюиса и сегодня признаны и широко используются, несмотря на то что в основе современных представлений о природе химической связи лежит квантовая механика с уравнением Шрёдингера, описывающим поведение электронов в молекуле.

4.2. Ковалентная связь

При образовании химической связи атомы стремятся к конфигурации замкнутых (заполненных) оболочек, приобретая, отдавая или обобществляя электроны. Приобретение или отдача электронов атомом происходит в чистом виде очень редко. В основном происходит обобществление электронов, как в молекуле H_2, но чаще со смещением к одному из атомов, например в HCl. Образованная таким образом связь называется *ковалентной*. Она характеризуется насыщаемостью, поляризуемостью и направленностью. Эти свойства следуют из распределения электронной плотности в молекуле или ионе. Однозначно рассчитать распределение электронной плотности можно только для иона H_2^+, во всех остальных случаях используют два принципиально разных приближения — метод валентных связей (МВС) и метод молекулярных орбиталей (ММО). Эти два альтернативных метода имеют

свои достоинства и недостатки. Поскольку универсальной теории химической связи не существует, химики пользуются той или иной моделью в зависимости от поставленной задачи, хотя МВС и ММО имеют принципиальные различия. В МВС принято, что атомные орбитали и находящиеся на них электроны сохраняют свои характеристики и в молекуле, тогда как в ММО электроны разных атомов обобществляются на молекулярных орбиталях. В следующих разделах подробно рассмотрены основные правила, подходы и понятия этих двух методов.

Расстояние между атомами в молекуле с ковалентной связью зависит от нескольких факторов, главные — природа взаимодействующих атомов и кратность связи между ними. По определению, длина ковалентной связи — это расстояние между ядрами атомов, которое может быть определено экспериментально. За ковалентный радиус атома принимают половину длины ковалентной связи в биядерной гомоатомной молекуле (табл. 4.1).

Таблица 4.1. Ковалентные радиусы некоторых *p*-элементов (пм)

B	**C**	**N**	**O**	**F**
82	77	74	66	64
Al	**Si**	**P**	**S**	**Cl**
141	118	111	104	99
Ga	**Ge**	**As**	**Se**	**Br**
141	123	121	117	114
In	**Sn**	**Sb**	**Te**	**I**
166	161	141	137	133

Прочность ковалентной связи характеризуют величиной, обратной энергии диссоциации. В общем случае чем выше кратность связи, тем больше ее энергия (табл. 4.2).

Различают полярные и неполярные ковалентные связи. Неполярная связь в чистом виде реализуется только между двумя одинаковыми атомами. Во всех прочих случаях образуется *полярная* ковалентная *связь*, поскольку электронная плотность, соответствующая паре электронов, обеспечивающей связь, всегда смещена к одному из атомов; поэтому для полярной связи говорят о *степени ионности*.

В качестве меры полярности связи предложено использовать *электроотрицательность* элемента. С помощью электроотрица-

Таблица 4.2. Энергия связи в некоторых атомных парах (кДж/моль)

Гомоядерные связи элементов второго периода				
B—B 297	**C—C** 347	**N—N** 163	**O—O** 146	**F—F** 155
	C═C 612	**N═N** 410	**O═O** 497	
		N≡N 946		
Связи непереходных элементов с водородом				
C—H 402	**N—H** 391	**O—H** 463	**F—H** 568	
Si—H 323	**P—H** 321	**S—H** 368	**Cl—H** 432	
Ge—H 289	**As—H** 257	**Se—H** 312	**Br—H** 366	
Sn—H 253	**Sb—H** 257	**Te—H** 267	**I—H** 351	

тельности можно делать нестрогие оценки, насколько электронная плотность между атомами двух разных элементов может быть смещена в сторону более электроотрицательного.

Когда связь образована элементами, имеющими разную электроотрицательность, электронная плотность всегда смещена в сторону более электроотрицательного атома. Такая связь называется *полярной*. Степень полярности связи указывают частичные (или эффективные) заряды δ^+ и δ^- на атомах, например в молекуле HCl соответствующие заряды составляют +0,18 на атоме водорода и –0,18 на атоме хлора. Для газообразной молекулы NaF на атоме натрия +0,84 и на атоме фтора –0,84, что близко к формальным зарядам ионов Na^+ и F^- и свидетельствует о значительной (или преимущественной) ионности связи. Возникающая вследствие разной электроотрицательности атомов полярность связи может приводить к образованию полярных молекул, которые имеют дипольный момент μ:

$$\mu = qed \qquad (4.1)$$

Здесь q — частичный заряд на атомах; e — заряд электрона, $1e = 1{,}601 \cdot 10^{-19}$ Кл; d — межатомное расстояние. Дипольный момент обычно измеряют в дебаях, 1 Д = $3{,}336 \cdot 10^{-30}$ Кл · м.

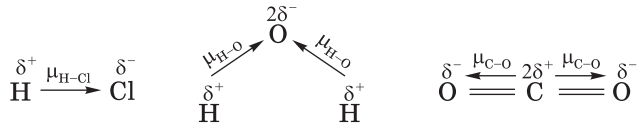


Рис. 4.2. Схемы образования диполей молекул HCl, H_2O и CO_2

Полярность связи не обязательно приводит к возникновению диполя в молекуле. Постоянный диполь может существовать только в молекуле, где полярность связи не компенсирована (примеры — молекулы HCl и H_2O). Однако в CO_2 диполи двух связей взаимно компенсированы и молекула CO_2 неполярная (рис. 4.2). Сравнение молекулярной геометрии H_2O и CO_2 показывает, что симметрия молекул играет решающую роль в возникновении дипольного элемента у молекул с полярной ковалентной связью.

4.3. Метод валентных связей

Разработанный Полингом и Гайтлером метод валентных связей (МВС) рассматривает молекулу как совокупность атомов, которые предоставляют свои электроны для образования ковалентной связи. Метод развивает представления Льюиса о природе химической связи. В основе МВС лежит принцип обобществления электронных пар взаимодействующих атомов с образованием ковалентной связи. Каждая связь локализована между двумя атомами, т. е. является двухцентровой, а каждый атом и его орбитали сохраняют свою природу.

Рассмотрим подробнее взаимодействие двух атомов водорода с образованием молекулы H_2. Пусть атомы H_a и H_b имеют на 1*s*-орбиталях два электрона $\bar{e}_1$ и $\bar{e}_2$ (рис. 4.3). Когда атомы водорода находятся на значительном удалении друг от друга, электрон $\bar{e}_1$ связан только с атомом H_a, а электрон $\bar{e}_2$ — с атомом H_b. Для этой системы можно записать двухэлектронную волновую функцию при полном отсутствии связывания:

$$\psi = N[\varphi_a(1) \cdot \varphi_b(2)] \qquad (4.2)$$

Здесь N — нормировочный коэффициент. При сближении атомов на связывающее расстояние происходит обобществление электронов таким образом, что нельзя определить, какому атому принадлежит электрон $\bar{e}_1$, какому — $\bar{e}_2$. Для такого случая волновая функция будет иметь вид

$$\psi_+ = N_1[\varphi_a(1) \cdot \varphi_b(2) + \varphi_a(2) \cdot \varphi_b(1)] \qquad (4.3)$$

Электроны, описываемые энергетически выгодной волновой функцией ψ_+, не могут быть постоянно отнесены к одному

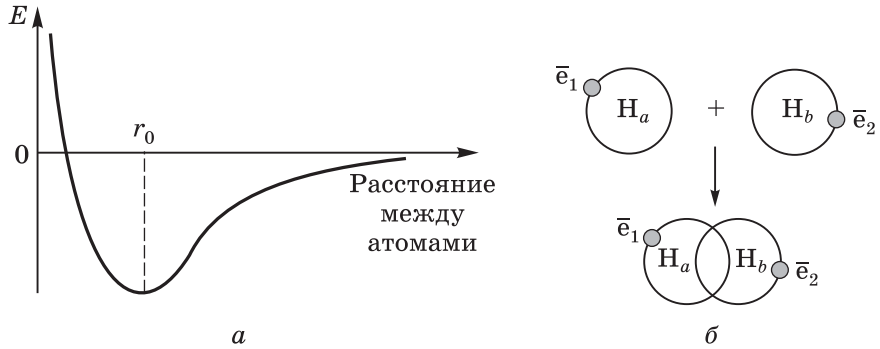


Рис. 4.3. Потенциальная энергия молекулы H_2 как функция расстояния между атомами (*а*) и схема образования ковалентной связи в молекуле H_2 с привлечением метода валентных схем (*б*)

из атомов водорода. Согласно *принципу неопределенности*, невозможно установить положение электронов относительно ядер атомов H_a и H_b. Можно считать, что атомы постоянно обмениваются электронами, причем скорость такого обмена электронами настолько велика, что ядра можно считать неподвижными. Энергия такого обмена и определяет энергетический выигрыш при связывании двух атомов водорода в молекулу по сравнению с независимым положением, когда каждому атому принадлежит свой определенный электрон. На квантово-механическом уровне образование связи дает выигрыш энергии благодаря появлению дополнительной возможности делокализации электронов.

Очевиден и важен становится вопрос о том, на какое расстояние должны сблизиться атомы водорода, чтобы связывание между ними было оптимальным. На большом удалении любые атомы не взаимодействуют между собой, а при слишком сильном сближении преобладает отталкивание одноименно заряженных ядер. Когда силы притяжения ядер электронами уравновешены силами отталкивания ядер, возникает равновесная конфигурация с минимумом потенциальной энергии (рис. 4.3) и образуется молекула H_2 с межатомным расстоянием r_0 = 73,5 пм.

Таким образом, в МВС образование химической связи описывают в терминах энергетически выгодного спаривания электронов. Для молекулы F_2 образование простой связи — результат обобществления двух неспаренных электронов от двух атомов F с электронной конфигурацией $[He]2s^22p^5$. Аналогично у двух атомов кислорода с конфигурацией $[He]2s^22p^4$, имеющих по два неспаренных электрона в молекуле O_2, две обобществленные электронные пары. Согласно МВС, образование сразу двух электронных пар означает двойную связь. Наконец, два атома азота с конфигурацией $[He]2s^22p^3$ образуют молекулу N_2, где три общие

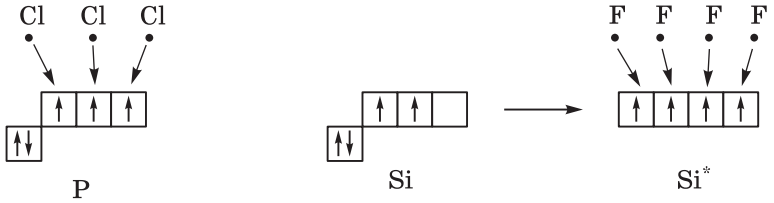


Рис. 4.4. Образование молекул PCl_3 и SiF_4 в модели МВС

электронные пары, т. е. тройная связь. Требование спаривания электронов при образовании ковалентной связи может приводить к неадекватному описанию экспериментально наблюдаемых свойств. В частности, молекула O_2, согласно МВС, не имеет свободных (неспаренных) спинов, тем не менее парамагнитные свойства кислорода можно наблюдать экспериментально, что требует наличия неспаренных электронов.

Перейдем от двухатомных к многоатомным молекулам. Рассмотрим образование молекулы PCl_3, применяя МВС. Атом фосфора P имеет конфигурацию $[Ne]3s^2 3p^3$; два электрона спарены на $3s$-орбитали, тогда как на $3p$-орбитали три электрона спин-свободны и готовы к обобществлению. Три атома хлора (электронная конфигурация Cl: $[Ne]3s^2 3p^5$) имеют по одному неспаренному электрону. Их взаимодействие с электронами атома фосфора приведет к образованию трех электронных пар — трех простых связей P—Cl, при этом $3s^2$-пара остается локализованной на атоме фосфора (рис. 4.4).

Другой способ осуществления химической связи в модели МВС не определяется обменным взаимодействием. При этом рассматривают взаимодействие неподеленной электронной пары атома одной молекулы со свободной орбиталью атома другой молекулы. Такое взаимодействие называют *донорно-акцепторным*, где донор предоставляет электронную пару, а акцептор — свободную орбиталь (рис. 4.5).

Рис. 4.5. Образование молекулы $NH_3 \cdot BF_3$ в результате донорно-акцепторного взаимодействия

4.4. Гибридизация

Опишем образование молекулы воды H_2O в модели МВС. Два атома водорода предоставляют по одному электрону для обобществления с двумя неспаренными электронами атома кислорода, что приводит к двум простым связям O—H. Неспаренные

электроны кислорода находятся на *p*-орбиталях, ортогональных друг другу, из чего следует угол H—O—H 90°, однако полученная из экспериментальных данных величина этого угла 104,5°. Другое противоречие между ожидаемыми и экспериментальными величинами — реальная молекулярная геометрия некоторых молекул. Например, молекула тетрафторида кремния SiF_4 имеет форму тетраэдра, несмотря на то что в ее образовании участвуют атомные 3*s*- и 3*p*-орбитали кремния с разной энергией (рис. 4.4).

Для объяснения наблюдаемых отклонений вводят понятие о *гибридизации* орбиталей, которое означает «смешение» и может подразумевать весьма разный смысл. В МВС гибридизация положена в основу только способа построения орбиталей, определенным образом направленных в пространстве. Гибридизация в МВС не имеет физического смысла, а используется как математический «трюк» для объяснения одинаковых параметров связей, образованных разными орбиталями.

Условились, что гибридизация приводит к образованию гибридных орбиталей, вклад в которые вносят исходные атомные орбитали, взятые в определенном соотношении. Например, в sp^2-гибридных орбиталях участвуют одна *s*- и две *p*-АО. Важно отметить, что число гибридных орбиталей должно совпадать с числом исходных атомных орбиталей, поэтому можно построить только три sp^2-гибрида. Все гибридные орбитали построенного набора направлены вдоль линии, соединяющей атомы связи. Такие гибриды соответствуют локализованным связям.

Для описания линейных молекул применима *sp*-гибридизация. Молекула BeH_2 линейна: в ковалентной связи используются $2s^2$-электроны бериллия и $1s^1$-электроны двух атомов водорода, и без участия *p*-орбиталей бериллия невозможно предложить способ размещения валентных электронов. На рис. 4.6 показана схема смешения (гибридизации) 2*s*- и $2p_z$-орбиталей бериллия в молекуле BeH_2.

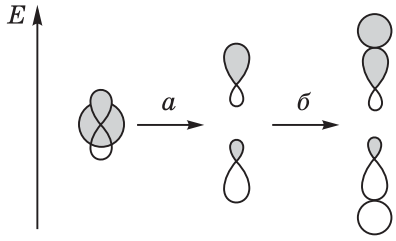


Рис. 4.6. Схема *sp*-гибридизации в молекуле BeH_2: образование двух *sp*-гибридов из 2*s*- и $2p_z$-орбиталей Be (*а*); взаимодействие *sp*-гибридов с 1*s*-орбиталями двух водородов (*б*)

Таблица 4.3. Основные модели гибридизации

Координационное число	Геометрия молекулы	Гибридизация
2	Линейная	sp, pd
	Угловая	sd
3	Треугольная	sp^2, p^2d
	Тригональная пирамида	sd^2
4	Тетраэдр	sp^3, sd^3
	Квадрат	sp^2d
5	Тригональная бипирамида	sp^3d, spd^3
	Тетрагональная пирамида	sp^2d^2, sd^4, pd^4, p^3d^2
	Пентагон	p^2d^3
6	Октаэдр	sp^3d^2
	Тригональная призма	spd^4, sd^5
7	Пентагональная бипирамида	sp^3d^3
	Одношапочная тригональная призма	sp^3d^3
8	Куб	sp^3d^4
	Додекаэдр	sp^3d^4
	Архимедова антипризма	sp^3d^4
9	Трехшапочная тригональная призма	sp^3d^5

Аналогичную схему можно предложить и для других гибридных орбитальных систем. В случае уже упомянутой тетраэдрической молекулы SiF_4 для описания четырех идентичных по энергии и межатомному расстоянию связей применяется схема sp^3-гибридизации. Атом кремния имеет одну 3*s*- и три 3*p*-орбитали, которые в молекуле SiF_4 образуют набор из четырех гибридных орбиталей, направленных к атомам фтора. Каждая из этих гибридных орбиталей ответственна за образование одной 2*c*–2*e*-связи между атомами кремния и фтора (см. рис. 4.4).

Для описания молекулы воды также применяется модель sp^3-гибридизации валентных орбиталей атома кислорода, где две sp^3-гибридные орбитали используются для ковалентных связей O—H, а на двух других гибридных орбиталях размещается по одной неподеленной паре электронов. Таким образом, в молекуле

воды две неравноценные пары sp^3-гибридных орбиталей и поэтому валентный угол H—O—H (104,5°) немного отличен от тетраэдрического.

Принципиально существует возможность подобрать схему (модель) гибридизации для любой геометрии расположения химических связей вокруг заданного атома. Для этого можно использовать смешение разного типа орбиталей, например sp^2d-гибридизация соответствует квадратному окружению центрального атома. Основные типы гибридизации и соответствующие геометрические конфигурации приведены в табл. 4.3. Заметим, что разные модели гибридизации могут приводить к одинаковым геометрическим конфигурациям молекул, в частности *sp*- и *ds*-гибридизация — линейные молекулы, d^2sp^3 и sp^3d^2 — октаэдрические. В последнем случае подразумевается смешение атомных орбиталей разных уровней, например переходные металлы четвертого периода в комплексных катионах могут формировать молекулярные орбитали с использованием 3*d*- или 4*d*-АО, что соответствует d^2sp^3- или sp^3d^2-гибридизации.

4.5. Гипервалентные и электрон-дефицитные молекулы

Молекулы, для образования которых недостаточно валентных орбиталей центрального атома, называют *гипервалентными*. Концепция гипервалентности применяется при описании химической связи в молекулах, у которых число орбиталей, участвующих в образовании связи, больше, чем может обеспечить центральный атом. Например, в атоме фосфора четыре валентные орбитали, но для образования молекулы PF_5 необходимы пять орбиталей, чтобы разместить 10 электронов. В МВС у фосфора наряду с 3*s*- и 3*p*-орбиталями используется также одна 3*d*-орбиталь, и тот факт, что 3*d*-орбиталь лежит слишком высоко по энергии и не может принять участие в образовании химической связи, игнорируют. Схема sp^3d-гибридизации приводит к реальной тригонально-бипирамидальной геометрии PF_5.

Молекулы, число валентных электронов в которых недостаточно для образования 2*c*–2*e*-связей, называются *электрон-дефицитными*. Например, в молекуле B_2H_6 (рис. 4.7) для восьми связей имеется 12 валентных электронов — по три от каждого атома бора и по одному от каждого атома водорода.

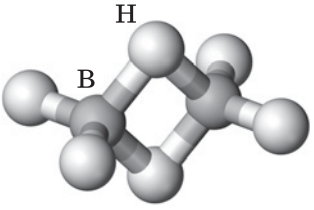


Рис. 4.7. Строение молекулы диборана B_2H_6

Концевые связи B—H считают обычными $2c$–$2e$-связями, тогда как мостиковые связи B—H—B — трехцентровыми двухэлектронными ($3c$–$2e$).

4.6. Резонансные структуры

Некоторые многоатомные молекулы невозможно описать в методе МВС без привлечения понятия резонанса. В молекуле диоксида серы SO_2 (рис. 4.8) восемь валентных электронов, из которых два локализованы на атоме серы (неподеленная пара), а остальные участвуют в образовании двух связей S—O, одна из которых простая, другая — двойная. Резонансные структуры всегда подразумевают два крайних случая с локализацией двойной связи при одном или другом концевом атоме кислорода. Такая картина связи легко описывается структурами Льюиса, но не соответствует экспериментально наблюдаемой симметричности молекулы с одинаковой длиной двух связей S—O. Учитывая делокализацию связывающих электронов и симметрию молекулы, для резонансного гибрида можно предложить графическую формулу, приведенную на рис. 4.8.

С помощью резонансных графических формул можно изобразить и другие молекулы (см. рис. 4.8). Отметим, что нередко резонансные гибриды проявляются в длинах связей. Так, в молекуле озона расстояния между атомами кислорода одинаковы и составляют 128 пм, что больше длины двойной связи в молекуле O_2 (121 пм), но меньше длины типичной простой связи (148–149 пм).

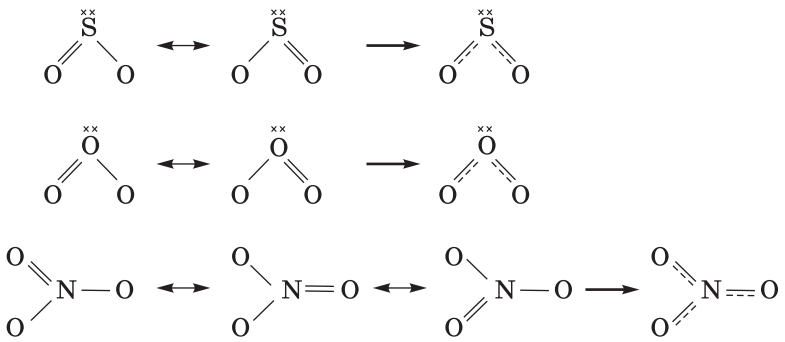


Рис. 4.8. Резонансные структурные формулы молекул SO_2, O_3 и аниона NO_3^-

4.7. Ограничения метода валентных связей

При всей своей наглядности метод ВС имеет множество ограничений. Известно, что у разных элементов вклад в химическую связь валентных *s*-, *p*- и *d*-орбиталей очень неравнозначен. Непереходные элементы в основном используют свои *p*-орбитали, тогда как вклад *d*-орбиталей минимален. Что касается *s*-орбиталей, то элементы второго периода используют эти орбитали для образования связей, тогда как в случае более тяжелых непереходных элементов вклад *s*-орбиталей гораздо менее значительный, вплоть до практически полной инертности 6*s*-орбиталей. У переходных элементов ситуация существенно меняется: в связывании принимают участие не только *s*- и *p*-орбитали валентного уровня, но и *d*-орбитали предыдущей оболочки, при этом вклад разных орбиталей в связь неодинаков. Поэтому концепция гибридизации в предположении выравнивания энергии связей не выдерживает критики.

Из-за того что в концепции МВС стремление электронов к спариванию преувеличено, эта теория не может правильно объяснить и предсказать магнитные свойства молекул. К недостаткам МВС относится также неверный результат предсказания кратности связи в молекулах. Наконец, МВС совершенно непригоден для анализа химической связи в кластерах, где типичная кратность связи отлична от 1.

Тем не менее именно наглядность и легкость использования МВС, а также сопоставимость получаемого результата с тем, что дает простой графический подход Льюиса, делает МВС удобным методом построения моделей химической связи в большинстве молекул, состоящих из непереходных элементов.

4.8. Теория взаимного отталкивания электронных пар. Метод Гиллеспи

В неорганической химии задача нахождения или предсказания геометрии молекул возникает постоянно. Для этого надо иметь представление о взаимосвязях между составом молекулы и ее равновесной геометрической формой. В общем случае равновесной формой любой молекулы является та, для которой суммарная энергия всех связей максимальна. Для соединений непереходных элементов применима теория взаимного отталкивания электронных пар, предложенная Гиллеспи, которая позволяет качественно предсказывать равновесную геометрическую форму молекул без проведения расчетов. В основе этой теории лежат положения

МВС о направленности ковалентной связи и образовании двухцентровой двухэлектронной связи. Теория Гиллеспи предсказывает геометрическую конфигурацию молекул или ионов, которая определяется числом электронных пар, окружающих центральный атом. Используют два основных правила:

Правило 1. Электронные пары, поделенные и неподеленные, располагаются вокруг центрального атома таким образом, чтобы быть максимально удаленными друг от друга.

Правило 2. Несвязывающая электронная пара занимает больший объем, чем электронная пара химической связи (связывающая пара).

Из первого правила следует, что двум электронным парам соответствует линейная геометрия частицы, трем — треугольная и т. д. (табл. 4.4). Для молекулы, имеющей четыре электронные пары, характерно тетраэдрическое расположение этих пар вокруг центрального атома, поскольку именно в тетраэдре достигается максимальное удаление вершин друг от друга по сравнению с прочими четырехвершинниками. Например, в молекуле CF_4 четыре атома фтора предоставляют по одному электрону, а еще четыре электрона предоставляет углерод. В четырех связях участвуют всего восемь электронов — четыре электронные пары, что соответствует числу атомов (лигандов), окружающих центральный атом. Согласно методу Гиллеспи, в молекуле типа AB_4 A — центральный атом, B — поделенная электронная пара, или лиганд. Такая молекула имеет тетраэдрическую форму с углами F—C—F 109,28°.

Другой пример — молекула NH_3, у которой восемь валентных электронов — по одному от трех атомов водорода и пять от азота; из этих четырех электронных пар три поделены, т. е. участвуют в связи N—H, а одна неподеленная.

Гиллеспи предложил классифицировать молекулы по числу связывающих и неподеленных электронных пар. Так, молекула аммиака относится к типу AB_3E, где E — неподеленная электронная пара. Четыре электронные пары в молекуле аммиака направлены к вершинам тетраэдра, а реальная геометрия молекулы (без учета несуществующего лиганда — неподеленной пары) — тригональная пирамида. Поскольку неподеленная электронная пара занимает в пространстве больший объем, чем поделенная, угол H—N—H меньше тетраэдрического и составляет 107,3°. Молекула воды — пример псевдотетраэдрической (четыре электронные пары) конфигурации AB_2E_2 с углом H—O—H 104,5°. Примеры молекул с разной геометрией, где было учтено взаимное отталкивание электронных пар, приведены на рис. 4.9.

Таблица 4.4. Конфигурация молекул по методу Гиллеспи

Число электронных пар	Геометрия расположения электронных пар	Тип молекулы	Геометрия молекулы	Примеры
2	Линейная	AB_2	Линейная	BeH_2
3	Треугольник	AB_3	Треугольник	BCl_3
		AB_2E	Угловая	GeF_2
4	Тетраэдр	AB_4	Тетраэдр	CH_4
		AB_3E	Тригональная пирамида	NH_3
		AB_2E_2	Угловая	H_2O
5	Тригональная бипирамида	AB_5	Тригональная бипирамида	PF_5
		AB_4E	Дисфеноид	SCl_4
		AB_3E_2	Т-образная	ICl_3
		AB_2E_3	Линейная	XeF_2
6	Октаэдр	AB_6	Октаэдр	SF_6
		AB_5E	Квадратная пирамида	IF_5
		AB_4E_2	Квадрат	XeF_4
7	Пентагональная бипирамида	AB_7	Пентагональная бипирамида	IF_7
		AB_6E	Искаженный октаэдр	SbF_6^{3-}

Для расширения возможностей метода Гиллеспи в дополнение к двум основным правилам введены еще два, которые не следуют из теории МВС.

Правило 3. Объем, занимаемый связывающей электронной парой, уменьшается с ростом электроотрицательности лиганда.

Правило 4. Две электронные пары двойной связи занимают больший объем, чем одна электронная пара простой связи.

Из этих правил следует, что угол F—N—F в NF_3 (102,1°) меньше угла H—N—H в NH_3 (107,3°), а молекула $SOCl_2$ — тетраэдрическая (тип AB_3E). Действительно, в молекуле тионилхлорида $SOCl_2$ 10 валентных электронов: шесть от серы, по одному от

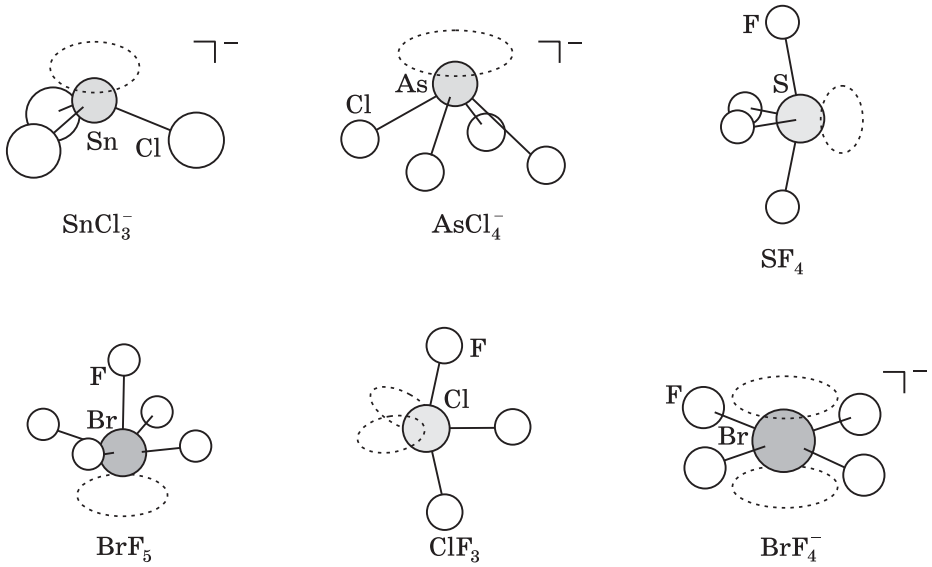


Рис. 4.9. Геометрия некоторых молекул и ионов с учетом расположения неподеленных электронных пар

каждого атома хлора и два от кислорода, т. е. всего пять электронных пар, две из них используются для образования двойной связи S═O.

Метод Гиллеспи имеет несколько ограничений. Так, он неприменим к большинству соединений *d*- и *s*-элементов, а также к веществам со значительной ионностью связи. Например, молекула Li_2O линейна, но теоретически должна быть угловой, так как относится к типу AB_2E_2. Есть и другие исключения. Например, ионы PbI_6^{4-}, $SbBr_6^{3-}$ и $TeBr_6^{2-}$ относятся к типу AB_6E, но действительная конфигурация этих частиц — правильный октаэдр, где неподеленная пара *s*-электронов расположена на сферической орбитали и не имеет направленности. Как говорят, она инертна, по-другому — не имеет стереоактивности.

4.9. Основы метода молекулярных орбиталей

Метод молекулярных орбиталей (ММО) исходит из постулата, что в молекулах электроны находятся не на атомных орбиталях (АО), а обобществлены определенным образом и движутся по *молекулярным орбиталям* (МО) — областям пространства в молекуле, отвечающим за связывание в молекуле в целом. Каждая

молекулярная орбиталь возникает в результате взаимодействия атомных орбиталей по определенным законам.

Два принципа, положенных в основу ММО:

1) любую молекулу следует рассматривать как единый физический объект, где каждый электрон движется в поле остальных электронов и всех ядер;

2) молекулярная орбиталь есть линейная комбинация атомных орбиталей; отсюда и аббревиатура МО-ЛКАО (молекулярные орбитали как линейная комбинация атомных орбиталей). В любой молекуле число молекулярных орбиталей равно сумме атомных орбиталей всех атомов в ее составе. Молекулярная орбиталь может образоваться только из атомных орбиталей одинаковой симметрии с близкой энергией и при таком расстоянии между атомами, чтобы эти орбитали могли эффективно перекрываться.

Каждая молекулярная орбиталь характеризуется энергией. Заполнение орбиталей электронами происходит в соответствии с принципом минимальной энергии. В первом приближении сумма энергий электронов, занимающих молекулярные орбитали, и есть полная энергия молекулы.

Рассмотрим взаимодействие двух атомных орбиталей, приводящее к образованию двух молекулярных орбиталей, на примере простейшего иона H_2^+, у которого его единственный электрон движется в поле двух ядер. Каждый атом водорода может использовать для взаимодействия по одной 1*s*-орбитали сферической формы. Симметрия и энергия этих орбиталей одинаковые, и, если расстояние между двумя такими орбиталями мало, произойдет их эффективное перекрывание, т. е. взаимодействие, причем если угловые части волновых функций имеют одинаковый знак — происходит положительное перекрывание, противоположный знак — отрицательное (4.4):

$$\begin{aligned} \Psi_+ &= c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 \\ \Psi_- &= c_3\varphi_1 - c_4\varphi_2 \end{aligned} \qquad (4.4)$$

Здесь $c_1, \ldots, c_4$ — нормировочные коэффициенты, отражающие вклад соответствующей атомной орбитали в молекулярную орбиталь. Поскольку два атома водорода эквивалентны, то в данном случае $c_1 = c_2$ и $c_3 = c_4$.

Электрон на 1σ-орбитали находится преимущественно между двумя ядрами водорода (рис. 4.10), и энергия притяжения этого электрона ядрами водорода превосходит энергию ядерного отталкивания. Эта молекулярная орбиталь соответствует стабилизации частицы H_2^+, она называется *связывающей* $\sigma_{св}$ или просто σ. Напротив, орбиталь 2σ характеризуется отсутствием электронной плотности между ядрами, поэтому доминирует межъядерное от-

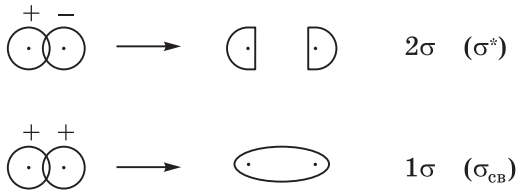


Рис. 4.10. Положительное и отрицательное перекрывание двух *s*-АО с образованием двух σ-МО: 1σ — связывающая ($\sigma_{св}$) и 2σ — разрыхляющая (σ^*)

талкивание; эта *разрыхляющая* σ^*-орбиталь характеризует дестабилизацию молекулы. Очевидно, что орбиталь $\sigma_{св}$ находится ниже по энергии (энергетически более выгодная), чем орбиталь σ^*. В соответствии со стремлением к минимуму энергии единственный электрон иона H_2^+ занимает связывающую орбиталь $\sigma_{св}$; это основное состояние иона H_2^+ с электронной конфигурацией $1\sigma^1$.

В ММО распределение электронов в молекуле представляют в виде энергетической диаграммы (рис. 4.11), которая показывает относительное расположение атомных и молекулярных орбиталей, вклад атомных орбиталей в молекулярные и размещение электронов на молекулярных орбиталях.

Заметим, что используемые обозначения $\sigma_{св}$ и σ^* связаны с симметрией этой орбитали: поворот такой орбитали вокруг оси связи на произвольный угол не приведет к смене знака угловой части волновой функции. При этом связывающая орбиталь σ ($\sigma_{св}$) не имеет узлов вдоль оси взаимодействия атомов, тогда как разрыхляющая орбиталь σ^* подразумевает наличие узловой плоскости, в которой лежат ядра взаимодействующих атомов.

Следующий по сложности объект после иона H_2^+ — молекула H_2 — содержит на один электрон больше, и этот электрон располагается также на связывающей орбитали σ. Поэтому в H_2 повышается кратность связи N, которая определяется как полуразность числа электронов, находящихся на связывающей (n_b) и разрыхляющей (n_a) орбиталях:

$$N = (n_b - n_a)/2 \qquad (4.5)$$

Очевидно, что кратность связи в молекуле H_2 равна 1.

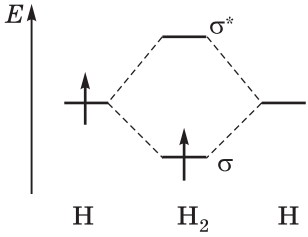


Рис. 4.11. Диаграмма МО иона H_2^+

В ряду H_2^+–H_2–H_2^- максимальный выигрыш энергии наблюдается у молекулы H_2, у которой оба электрона находятся на связывающей орбитали, а разрыхляющая орбиталь вакантна. Кратность связи можно изменить, добавляя один электрон на разрыхляющую орбиталь (одноэлектронное восстановление) или отнимая один электрон со связывающей орбитали (одноэлектронное окисление). Первый случай соответствует образованию из молекулы водорода аниона H_2^-, а второй — образованию катиона H_2^+. Несмотря на то что в ионах H_2^+ и H_2^- кратность связи одинаковая и равна 0,5, энергии связи в них существенно различны: 143 кДж/моль в анионе H_2^- и 257 кДж/моль в катионе H_2^+; в молекуле H_2 энергия связи 434 кДж/моль. Различие энергий связи в частицах H_2^+ и H_2^- объясняется эффектом разрыхления. Итак, образование ионов и молекул, имеющих электроны на разрыхляющих орбиталях, всегда менее выгодно энергетически, чем ионов и молекул с электронами только на связывающих и несвязывающих орбиталях.

4.10. Гомоатомные молекулы элементов второго периода

При построении диаграмм МО двухатомных молекул элементов второго периода следует учитывать перекрывание p_x-, p_y- и p_z-орбиталей. Пусть взаимодействие атомов происходит вдоль оси z. Тогда при перекрывании p_z-орбиталей двух атомов образуются две МО — связывающая и разрыхляющая σ и σ*, из p_x-АО π-типа — связывающая и разрыхляющая π и π*. π-МО возникают и при перекрывании p_y-АО. Поскольку p_x- и p_y-АО идентичны (π-типа), при их перекрывании образуются дважды вырожденные, т. е. одинаковые по энергии, π-МО (рис. 4.12).

Обозначение π отражает симметрию орбитали: при повороте относительно оси связи орбиталь меняет знак угловой части волновой функции, а обозначение π* дополнительно указывает на наличие узловой плоскости между атомами.

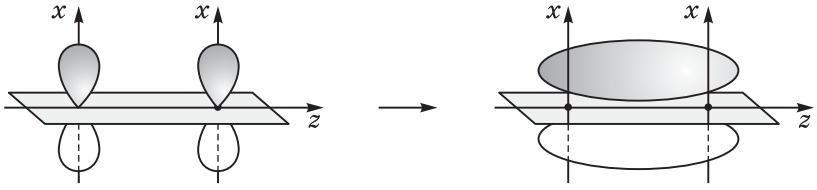


Рис. 4.12. Схема образования связывающей π-орбитали

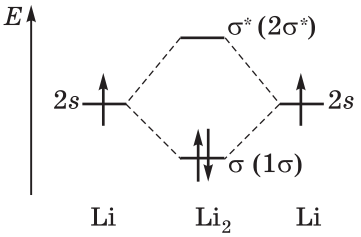


Рис. 4.13. Диаграмма МО молекулы Li_2

Для элемента второго периода построение энергетической диаграммы МО двухатомной молекулы требует учета возможных перекрываний всех атомных орбиталей, в данном случае — перекрывания только орбиталей валентного уровня, поскольку 1*s*-орбитали лежат намного ниже по энергии и заполнены.

Рассмотрим самую простую молекулу Li_2. Атомы Li не имеют ни одного электрона на *p*-орбиталях, поэтому перекрыванием этих орбиталей в молекуле Li_2 можно пренебречь. Взаимодействие двух 2*s*-орбиталей атомов лития (рис. 4.13) приводит к одной связывающей и одной разрыхляющей МО σ-типа: на орбитали 1σ два электрона, а орбиталь 2σ* остается вакантной; кратность связи 1.

В случае молекулы F_2 (рис. 4.14, *а*) необходимо учесть перекрывание *p*-орбиталей двух атомов, но взаимодействием между 2*s*- и 2*p*-АО можно пренебречь, поскольку разница энергий этих орбиталей весьма велика, более 2000 кДж/моль (20,5 эВ). Следует отметить, что взаимодействие σ-типа всегда более эффективно, чем взаимодействие π-типа, поэтому в первом случае при образовании МО изменение энергии *p*-орбиталей больше. В молекуле F_2 14 валентных электронов располагаются на мо-

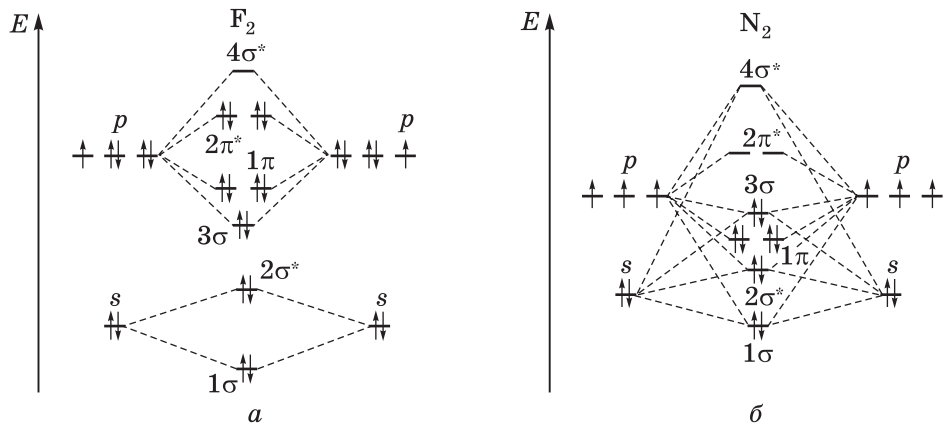


Рис. 4.14. Диаграммы МО молекулы F_2 (*а*) и N_2 (*б*)

лекулярных орбиталях в соответствии с принципом наименьшей орбитальной энергии, что приводит к электронной конфигурации $1\sigma^2 2\sigma^{*2} 3\sigma^2 1\pi^4 2\pi^{*4}$. Орбитали 1σ, 3σ и 1π — связывающие, на них 8 электронов; орбитали $2\sigma^*$ и $2\pi^*$ — разрыхляющие, на них 6 электронов. Следовательно, в молекуле F_2 кратность связи 1. Диаграмма МО молекулы O_2 очень похожа, но в молекуле O_2 12 электронов: электронная конфигурация $1\sigma^2 2\sigma^{*2} 3\sigma^2 1\pi^4 2\pi^{*2}$. Очевидно, что два электрона на 2π-орбиталях не спарены — метод МО верно предсказывает магнитные свойства молекулы кислорода. Кроме того, уменьшение числа электронов на разрыхляющих орбиталях до четырех при том же числе электронов на связывающих орбиталях приводит к увеличению кратности связи в молекуле O_2 до 2. Это также соответствует экспериментальным данным.

В рассмотренных примерах разница энергии $2s$- и $2p$-подуровней очень большая, поэтому их взаимное влияние не учитывалось. Справа налево в периоде энергии s- и p-орбиталей сближаются. Согласно принципам ММО, могут взаимодействовать только АО, близкие по энергии и одинаковые по симметрии. Следовательно, орбитали, имеющие σ-симметрию, могут взаимодействовать между собой, что приводит к «перемешиванию» орбиталей σ-типа. Это реализуется у элементов начала и середины второго периода при образовании гомоядерных молекул. Например, в молекуле N_2 (рис. 4.14, *б*) s-АО азота вносят существенный вклад в 3σ- и $4\sigma^*$-МО, а p_z-АО — в 1σ- и $2\sigma^*$-МО. В то же время p_x- и p_y-АО азота, как имеющие другую симметрию, не могут участвовать в образовании σ-орбиталей. В результате взаимодействия s- и p_z-орбиталей происходит изменение взаимного расположения 1π- и 3σ-орбиталей. При соблюдении порядка заполнения орбиталей у молекулы N_2 реализуется электронная конфигурация $1\sigma^2 2\sigma^{*2} 1\pi^4 3\sigma^2$, чему соответствует кратность связи 3.

Важным фактором, определяющим химические свойства молекул и ионов, оказывается природа и энергия орбиталей, в первую очередь граничных молекулярных орбиталей: верхней заполненной (ВЗМО) и нижней вакантной (НВМО). ВЗМО определяет донорные свойства молекулы, НВМО отвечает за акцепторные свойства.

Диаграмма МО аниона O_2^{2-} аналогична таковой для молекулы F_2. Обе частицы имеют одинаковую последовательность молекулярных орбиталей и одинаковое число электронов. Молекулы и ионы, имеющие одинаковые диаграммы МО и одинаковое число валентных электронов, называются *изоэлектронными*. В изоэлектронных молекулах и ионах одинаковая кратность связи, а если они образованы атомами близких радиусов, то и межатомные расстояния у них практически равны.

4.11. Гетероатомные молекулы элементов второго периода

Основное отличие гетероядерных двухатомных молекул от гомоядерных заключается в том, что образующие связь атомы имеют различную энергию атомных орбиталей. Рассмотрим в качестве примера молекулу LiH, в которой молекулярные орбитали возникают при взаимодействии 1*s*-орбитали водорода и 2*s*-, $2p_x$-, $2p_y$- и $2p_z$-орбиталей лития (рис. 4.15, *а*). Водород характеризуется большей электроотрицательностью, чем литий, его 1*s*-орбиталь лежит ниже по энергии, чем валентные орбитали лития. 1*s*-Орбиталь водорода по симметрии и энергии подходит для взаимодействия с 2*s*- и $2p_z$-орбиталями лития. Взаимодействие этих трех АО приводит к трем МО σ-типа: одна связывающая 1σ, одна несвязывающая 2σ (при сравнении с исходными АО нет выигрыша или потери энергии) и одна разрыхляющая 3σ*. Орбитали лития $2p_x$ и $2p_y$ не находят у водорода подходящих по симметрии орбиталей и остаются несвязывающими, дважды вырожденными, имеющими π-симметрию. На энергетической диаграмме МО молекулы LiH видно, что два валентных электрона заселяют нижнюю по энергии связывающую орбиталь 1σ, что соответствует кратности связи 1.

В гетероатомных молекулах вклады двух АО в МО, как правило, различны. Так, в молекуле LiH 1σ-орбиталь образована преимущественно 1*s*-АО водорода, тогда как в 2σ- и 3σ*-орбитали наибольший вклад вносят АО лития, причем, если в 2σ вклады 2*s*- и $2p_z$-орбиталей лития приблизительно одинаковы, то в 3σ*-МО доминирует вклад $2p_z$-АО. Отметим, что $2p_x$- и $2p_y$-АО лития не участвуют в σ-МО из-за несовпадения симметрии. Наибольший вклад АО водорода в единственную заселенную молекулярную

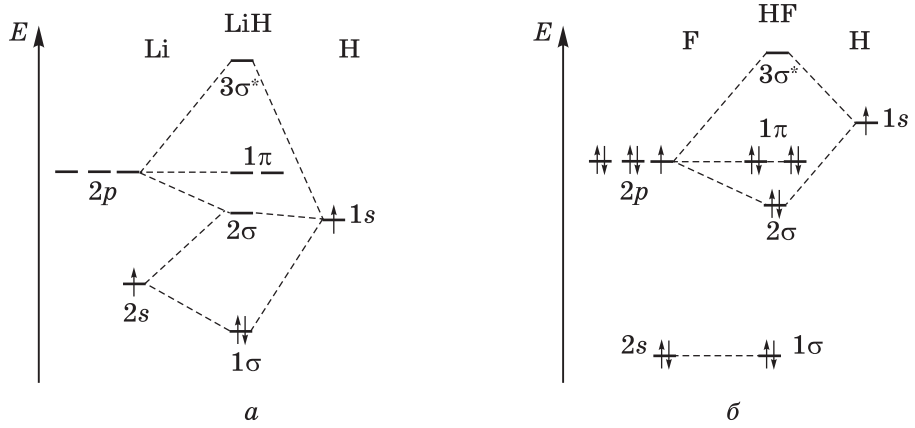


Рис. 4.15. МО-диаграммы молекул LiH (*а*) и HF (*б*)

орбиталь показывает, что в молекуле LiH электронная плотность сосредоточена преимущественно у атома водорода. Следовательно, молекула LiH полярная, причем частичный отрицательный заряд находится на атоме водорода.

В молекуле HF (рис. 4.15, *б*) атом водорода взаимодействует с атомом фтора, который характеризуется гораздо большей электроотрицательностью, чем водород. Рассматривая взаимодействие валентных атомных орбиталей водорода (1*s*) и фтора (2*s*, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$), отметим, что огромная разница электроотрицательностей элементов приведет к тому, что 2*s*-орбиталь фтора окажется намного ниже по энергии всех прочих атомных орбиталей в системе. Она не будет взаимодействовать с 1*s*-орбиталью водорода и останется несвязывающей. Из *p*-орбиталей фтора только орбиталь $2p_z$ имеет ту же симметрию, что и 1*s*-орбиталь водорода. Их взаимодействие приведет к образованию одной связывающей и одной разрыхляющей молекулярной орбитали σ-типа. Оставшиеся *p*-орбитали фтора относятся к симметрии π-типа. Они останутся дважды вырожденными и локализованными на атоме фтора. Восемь валентных электронов молекулы HF распределятся по молекулярным орбиталям таким образом, что только $3\sigma^*$-орбиталь окажется вакантной. Следовательно, кратность связи равна единице, как и в случае молекулы LiH, однако электронная плотность в HF смещена в сторону атома фтора, на котором имеется частичный отрицательный заряд.

При построении МО-диаграммы молекулы CO необходимо принять во внимание, что кислород — более электроотрицательный элемент, чем углерод, 2*s*-орбитали кислорода лежат ниже

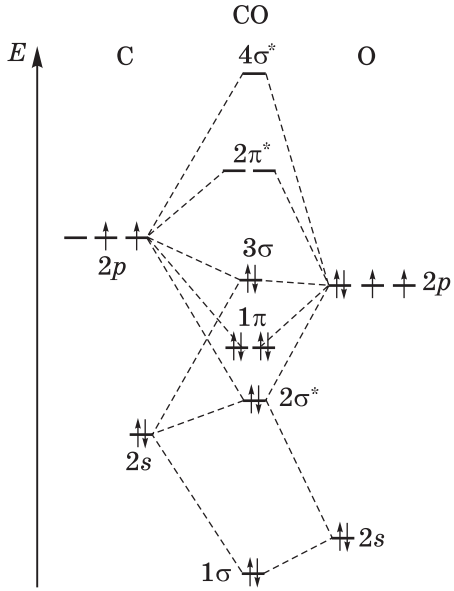


Рис. 4.16. Диаграмма МО молекулы CO

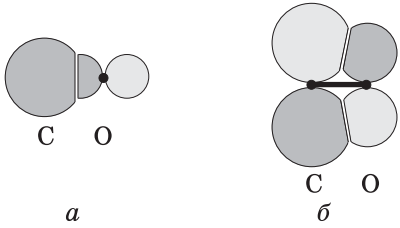


Рис. 4.17. Форма граничных орбиталей 3*s* (*а*) и 2*p* (*б*) молекулы CO

по энергии, чем 2*s*-орбитали углерода, у кислорода 2*p*-орбитали лежат ниже, чем 2*p*-орбитали углерода, и у кислорода разница энергий 2*s*- и 2*p*-АО больше (рис. 4.16). По типу участвующих атомных орбиталей и числу электронов молекула CO эквивалентна молекуле N_2, другими словами, CO и N_2 — изоэлектронные молекулы, но указанные особенности приводят к существенному отличию МО-диаграмм этих двух молекул. Поговорим о природе ВЗМО и НВМО молекулы CO. ВЗМО образована вкладами 2*s*- и $2p_z$-орбиталей углерода и $2p_z$-орбитали кислорода, откуда следует, что вклад АО углерода преимущественный; это 3σ-орбиталь. В НВМО наибольший вклад вносят p_x- и p_y-орбитали углерода; это 2π-орбиталь. Таким образом, и ВЗМО, и НВМО сосредоточены преимущественно на атоме углерода (рис. 4.17). Вследствие этого проявление молекулой CO и донорных, и акцепторных свойств требует присоединения через атом углерода. Так, в частности, образуются карбонилы переходных металлов.

4.12. Ионная связь

Ионная связь возникает в результате электростатического взаимодействия противоположно заряженных ионов. Рассмотрим два атома, электроотрицательности которых сильно различаются. Их взаимодействие сопровождается передачей электрона с образованием ионов, например:

$$Na - \bar{e} = Na^+$$
$$Cl + \bar{e} = Cl^-$$

При этом противоположно заряженные ионы приобретают электронную конфигурацию инертных газов.

Ионная связь, в отличие от ковалентной, возникает не в результате обобществления электронов, а при переносе электронной плотности с одного атома на другой. Ионную связь часто трактуют как крайний случай ковалентной связи, где частичный заряд δ на ионе близок к формальному заряду иона. Однако при этом нельзя игнорировать и столь важную характеристику ионной связи, как ее ненаправленность, в противоположность направленной ковалентной связи.

Ионная связь может быть очень прочной, ее энергия иногда превосходит энергию ковалентной связи. Энергию ионной связи определяют как сумму двух термов, отвечающих за притяжение и отталкивание:

$$E = E_{пр} + E_{отт} \quad (4.6)$$

Между ядром и электронной оболочкой действует сила притяжения. Для пары противоположно заряженных ионов это можно выразить законом Кулона. Ионное взаимодействие дальнодействующее, ниспадающее обратно пропорционально расстоянию между ионами, т. е. $1/r$. Отталкивание ионов обусловлено взаимодействиями между положительно заряженными ядрами и между отрицательно заряженными электронными оболочками.

В кристаллическом веществе ионы взаимодействуют не попарно положительный–отрицательный, а коллективно. Поэтому при описании энергии системы учитывают взаимное расположение ионов в кристаллической структуре, соответствующее принципу минимума энергии, путем введения эмпирической *константы Маделунга A*:

$$E_0 = A \cdot q^+ \cdot q^- \cdot e^2 \cdot (1 - 1/n)/(4\pi\, r_0\, \varepsilon_0) \quad (4.7)$$

В этом выражении, которое известно как уравнение Борна–Ландэ, r_0 — кратчайшее расстояние между противоположно заряженными ионами.

Константа Маделунга зависит только от взаимного расположения атомов в кристаллической структуре ионных соединений (табл. 4.5). Типичные ионные соединения — галогениды щелочных металлов. Кристаллическая решетка NaCl приведена на рис. 4.18: каждый ион Na^+ окружен шестью ионами Cl^-, расстояние Na—Cl составляет 2,82 Å; далее на расстоянии 3,99 Å находятся еще

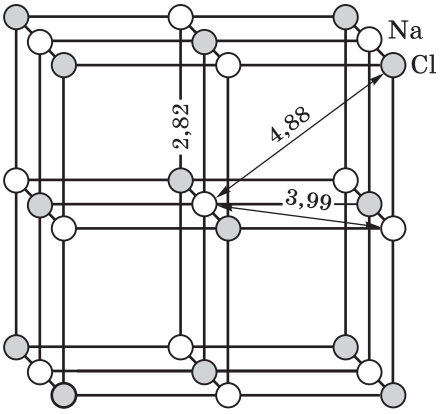


Рис. 4.18. Кристаллическое строение NaCl

Таблица 4.5. Константы Маделунга некоторых ионных соединений

Соединение	*A*
CsCl	1,763
NaCl	1,748
ZnS (вюрцит)	1,641
ZnS (сфалерит)	1,638
CaF_2	2,519
TiO_2 (рутил)	2,408
CdI_2	2,355

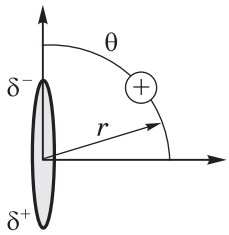


Рис. 4.19. Схема ион-дипольного взаимодействия

12 ионов Na^+, на расстоянии 4,88 Å — 8 ионов Cl^-, на расстоянии 5,64 Å — 6 ионов Na^+ и т. д. Такая комбинация притягивающих и отталкивающих взаимодействий создает равновесную систему, характеризующуюся минимумом полной энергии, а значит, эта система устойчива к распаду на составляющие ионы. Типичная ионная связь существует также в оксидах щелочных и щелочноземельных металлов и во многих фторидах. Это связано с тем, что щелочные металлы имеют низкие потенциалы ионизации, а кислород и галогены, особенно фтор, проявляют большое сродство к электрону. Поэтому процесс перераспределения электронов, сопровождающий образование ионов, энергетически выгодный.

Электростатические силы действуют и при ион-дипольных взаимодействиях, т. е. между ионом и между диполем, например между катионом и неподеленной электронной парой (рис. 4.19). Ион-дипольное взаимодействие слабее ион-ионного, действует на значительно более коротком расстоянии, причем его энергия уменьшается пропорционально квадрату расстояния, $1/r^2$.

4.13. Водородная связь

Водородные связи образуют связанные атомы водорода с атомами наиболее электроотрицательных элементов — фтора, кислорода, азота и, реже, хлора и серы. При электростатическом взаимодействии диполей, а именно отрицательного полюса, сосредоточенного на атоме электроотрицательного элемента, и положительного полюса на атоме водорода, возникает связь, называемая водородной. Уникальный элемент водород не имеет внутренних электронных уровней, поэтому смещение электрон-

ной плотности при образовании диполя «обнажает» его ядро и приводит к частичному положительному заряду δ^+ значительной величины на водороде. Кроме того, отсутствие внутренних электронов позволяет атому электроотрицательного элемента приблизиться на очень короткое расстояние к атому водорода, что невозможно в случае любых других элементов. Очевидно также, что, чем меньше радиус атома электроотрицательного элемента, тем ближе он может подойти к атому водорода; поэтому водородная связь возникает, как правило, с элементами второго периода.

Для образования водородной связи необходимо соблюдение трех условий. Во-первых, атом водорода должен иметь возможность взаимодействовать одновременно с двумя атомами A и B, причем в идеальном случае фрагмент A—H—B линейный. Во-вторых, элементы A и B должны обладать высокой электроотрицательностью. В-третьих, электронная система атомов A и B должна быть ненасыщенной, когда они могут образовывать дополнительную химическую связь.

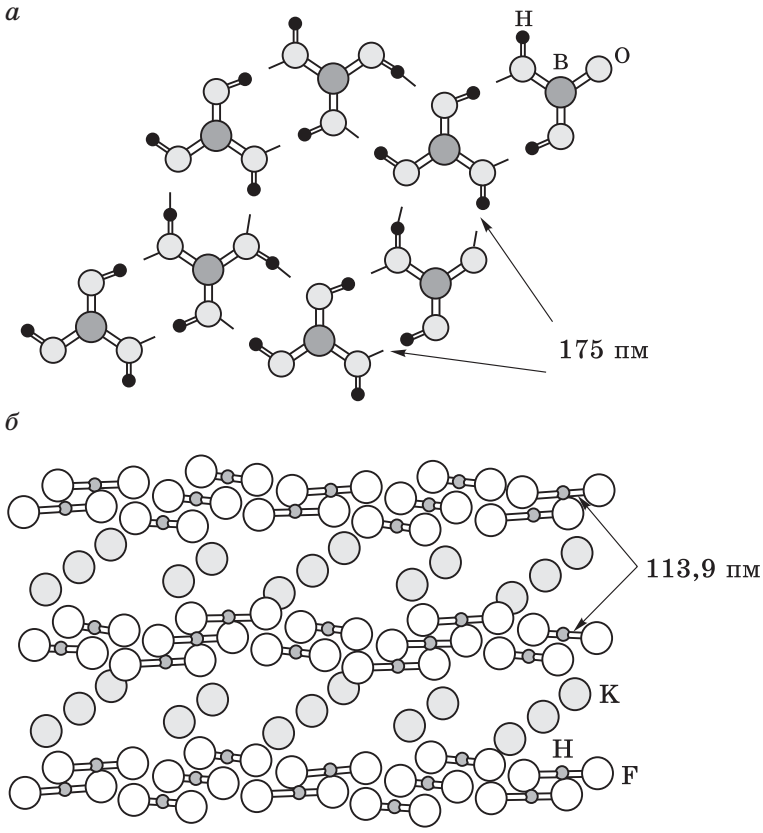
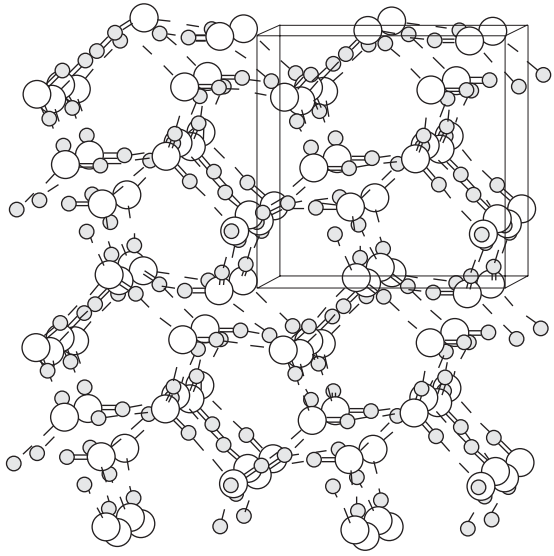


Рис. 4.20. Структуры $B(OH)_3$ (*а*) и KHF_2 (*б*). Указаны длины водородных связей

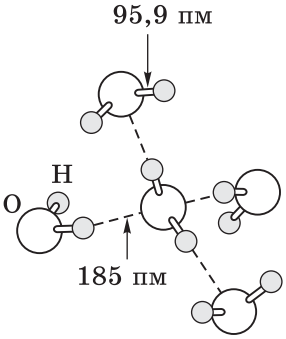
Водородная связь характеризуется направленностью и действует на средних расстояниях. Как правило, энергия водородной связи невелика, 5–30 кДж/моль; исключение — симметричный фрагмент F—H—F, для которого прочность водородной связи превышает прочность многих ковалентных связей. Однако водородная связь прочнее, чем вандерваальсовы связи.

Водородная связь вносит существенный вклад в строение и свойства многих веществ. В структурах соединений с водородной связью всегда короче расстояния между электроотрицательными элементами. Например, в кристаллах борной кислоты $B(OH)_3$ (рис. 4.20) расстояние между атомами кислорода 270 пм, что равно сумме длины ковалентной связи O—H ~ 96 пм и длины водородной связи O—H 175 пм (ср. с типичным вандерваальсовым расстоянием между атомами кислорода и водорода, которое составляет 270–280 пм). Примером симметричной водородной связи может служить кристаллическая структура бифторида калия KHF_2, где в линейном анионе F—H—F расстояния H—F равны и составляют 113,9 пм.

При обычных условиях вода — жидкость; это агрегатное состояние возникает именно благодаря водородным связям. В молекуле воды атом кислорода дает две ковалентные связи с атомами водорода и две водородные связи; эта же тетраэдрическая структура реализуется и в твердом состоянии в «рыхлых» мо-



а



б

Рис. 4.21. Кристаллическая структура льда-III (*а*) и окружение одной молекулы воды в этой структуре (*б*)

дификациях льда (рис. 4.21). Известно более 10 кристаллических модификаций льда, устойчивых при нормальном давлении; во всех модификациях реализуется система тетраэдрически направленных ковалентных и водородных связей. Когда лед тает, тетраэдрический каркас частично разрушается, вследствие чего плотность воды больше, чем льда. Водородные связи играют важную роль в природных биологических объектах. В белках и ДНК реализуются два вида водородной связи: N—H···N и N—H···O.

Взаимодействие воды с неполярными молекулами, неспособными образовывать водородные связи, приводит к разделению фаз. Такой эффект называют гидрофобным взаимодействием. Внешне кажется, что разделение фаз возникает из-за стремления гидрофобных молекул агрегироваться на поверхности воды, однако истинной причиной гидрофобного эффекта является стремление воды вытеснить молекулы, препятствующие образованию водородных связей.

4.14. Вандерваальсовы силы

Межмолекулярные взаимодействия, основанные на слабых электростатических силах и осуществляемые без перераспределения электронной плотности, имеют общее название *вандерваальсовых сил*. Они представлены различными взаимодействиями диполей и делятся на три основных типа.

Взаимодействие двух постоянных диполей называют *ориентационным* взаимодействием; из всех вандерваальсовых взаимодействий этот тип взаимодействий характеризуется наибольшей энергией, которая может составлять десятки килоджоулей на моль. Энергия ориентационных взаимодействий тем больше, чем больше дипольный момент молекул. Ориентационное взаимодействие всегда направлено и может проявляться как притяжение или отталкивание в зависимости от взаимной ориентации частичных зарядов (рис. 4.22).

Между постоянным и наведенным диполями возникает *индукционное* взаимодействие, которое имеет меньшую энергию. Наведенный диполь может появиться на неполярной молекуле, способной к поляризации под действием частичного заряда постоянного диполя. Например, молекула CO_2 неполярная. В этой молекуле электронная плотность смещена от атома углерода симметрично к атомам кислорода. Однако под действием полярной молекулы, например HCl, из-за неодинакового смещения электронной плотности к разным атомам кислорода в молекуле CO_2 возникает наведенный, или индуцированный, диполь.

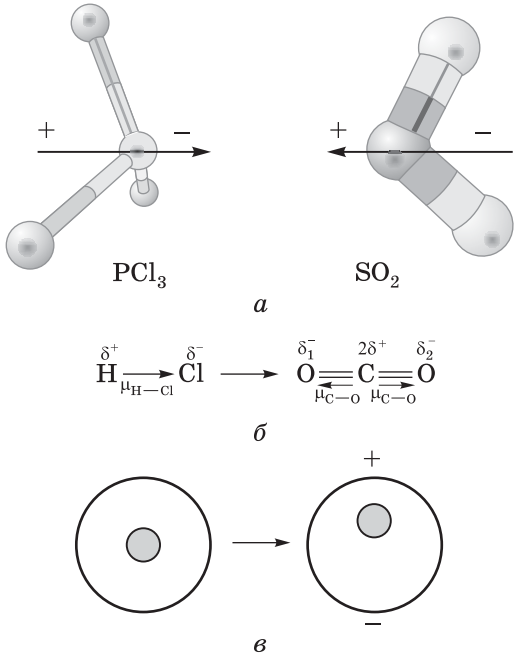


Рис. 4.22. Дипольные взаимодействия: *а* — взаимодействие двух постоянных диполей; *б* — возникновение индуцированного диполя CO_2 под действием постоянного диполя HCl; *в* — возникновение мгновенного диполя в атоме с завершенной электронной оболочкой (*в*)

Самое слабое из вандерваальсовых сил — дисперсионное притяжение, более известное как *лондоновские силы*, которые обусловлены взаимодействием мгновенных диполей при флуктуациях электронной плотности (см. рис. 4.22), причем возникающий дипольный момент тем больше, чем больше способность атома к деформации своей электронной оболочки. В общем случае при увеличении молекулярной или атомной массы дипольный момент увеличивается. Лондоновские силы ответственны за межмолекулярные и межатомные взаимодействия в неполярных веществах, в том числе у благородных газов. Так, повышение температур плавления и кипения благородных газов с ростом атомной массы в этой группе связано с возникновением мгновенных диполей.

Вандервальсовы силы действуют в любом веществе. В отсутствие других взаимодействий и химических связей они оказываются единственными силами, связывающими между собой атомы и молекулы. Для определения характерных межатомных расстояний вводится понятие *вандерваальсовых радиусов*. Фор-

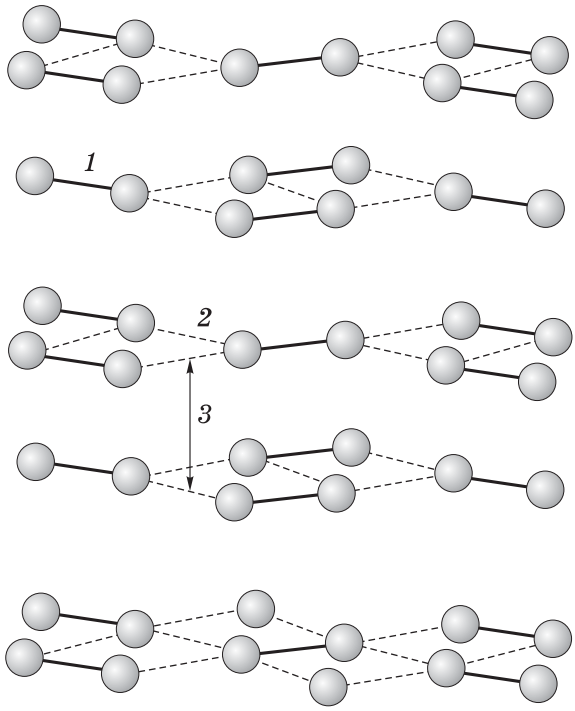


Рис. 4.23. Кристаллическая структура I_2: *1* — ковалентная связь в молекуле I_2, 272 пм; *2* — взаимодействие молекул иода в слое, 350 пм; *3* — вандерваальсова связь между слоями, 427 пм

мально вандерваальсов радиус атома может быть определен из потенциала Леннарда–Джонса:

$$E = A/r^{12} - B/r^{6} \qquad (4.8)$$

В формуле (4.7) первый член учитывает отталкивание ядер, второй — притяжение завершенных электронных оболочек. Для равновесного значения энергии E_0 существует равновесное межатомное расстояние r_0, которое соответствует вандерваальсову радиусу.

Кристаллические структуры некоторых соединений определяются действием вандерваальсовых сил. Например, благородные газы кристаллизуются в структурном типе меди — их атомы с завершенной электронной оболочкой образуют гранецентрированную кубическую (ГЦК) упаковку. Другой пример — слоистая кристаллическая структура иода, где молекулы I_2 связаны вандерваальсовыми силами (рис. 4.23).

5. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

5.1. Химический элемент. Понятие

Философы и ученые древности выделяли четыре элемента, из которых состоит все сущее: вода, огонь, воздух и земля. Такие воззрения сохранялись на протяжении многих веков, пережили времена Античности, Средних веков и эпоху Возрождения. Лишь в середине XVIII в. стали говорить о *химическом элементе*. Так, Лавуазье называл элементом субстанцию, которую невозможно разложить на более мелкие составляющие. В таблице простых тел, составленной Лавуазье, 33 элемента — среди них теплород (теплота) и поташ (карбонат калия). Взгляды Лавуазье заложили фундамент последующей научной систематики, особенно в химии, и побудили ученых искать взаимосвязи между разными элементами на основе физических и химических свойств.

Современное представление о химическом элементе основано на строении атома.

> **Химический элемент** — это совокупность атомов с одинаковым зарядом ядра.

5.2. Периодическая система химических элементов Менделеева. История открытия

Первые попытки классифицировать химические элементы могут показаться нам наивными. В XIX в. ученые полагались в своих выводах в основном на интуицию, причем предлагаемые рассуждения не следовали никакой научно обоснованной идее и четкому плану. Мысль о том, что свойства элементов находятся в периодической зависимости от атомного веса, легла в основу *периодического закона*, сформулированного Д. И. Менделеевым. Впервые о периодическом законе Менделеев доложил 18 марта 1869 г. на собрании Русского химического общества:

> свойства простых тел, а также форма и свойства соединений элементов находятся в **периодической зависимости** от атомных весов элементов.

Менделеев расположил 62 элемента, известных на то время, в восьми группах, руководствуясь не только возрастанием атомных весов элементов, но и их физическими и химическими свой-

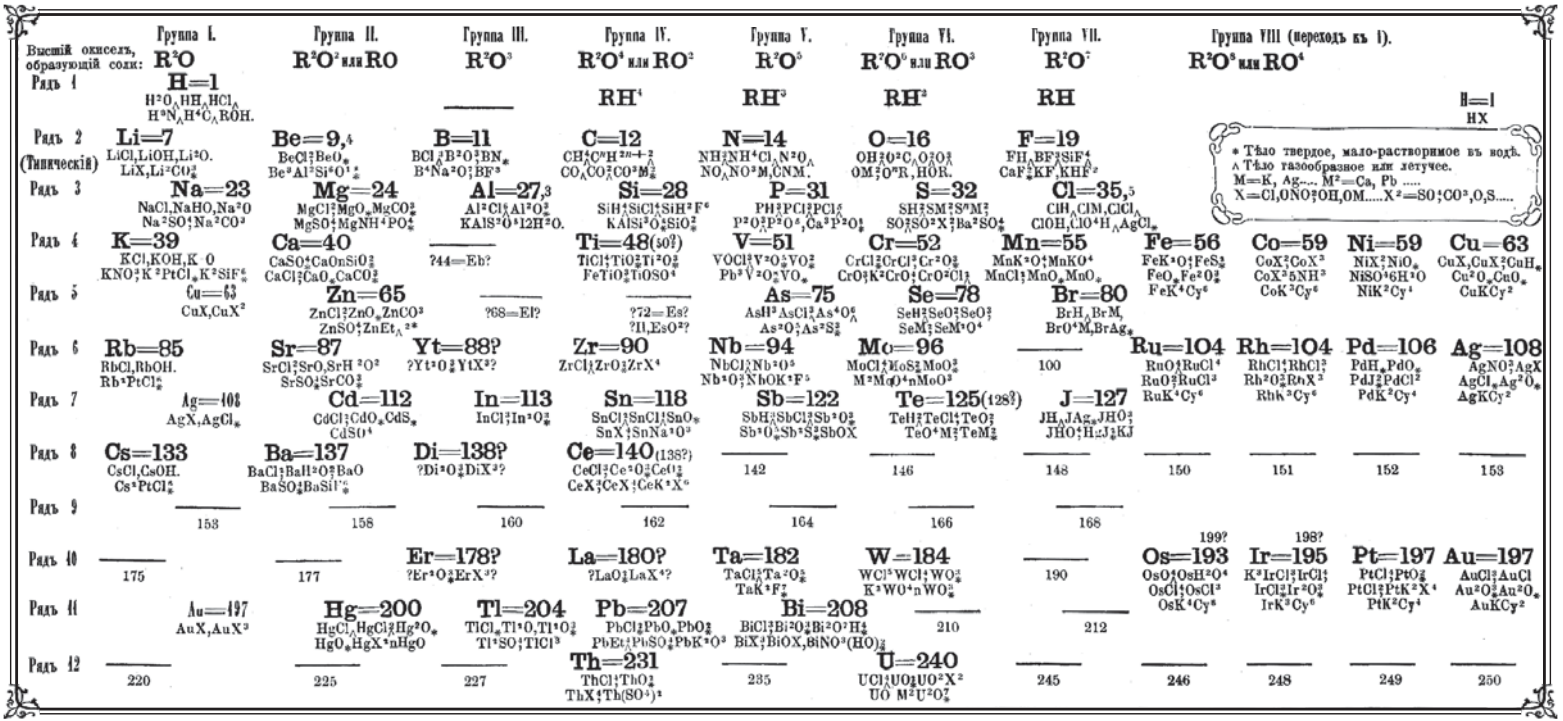


Рис. 5.1. Периодическая таблица химических элементов, опубликованная Д. И. Менделеевым в 1873 г.

ствами. В этой таблице (рис. 5.1) Менделеев предусмотрительно оставил место для некоторых элементов, открыть которые предстояло в будущем, он даже дал им «рабочие» названия: экабор, экаалюминий, экакремний. Менделеев утверждал, что периодический закон поможет предсказывать атомные веса и химические свойства еще неизвестных науке элементов. Последовавшие открытия скандия, галлия и германия подтвердили правоту русского ученого.

Таким образом, Менделеев был первый, кто предложил понятную систему классификации химических элементов, что не только позволило описывать известные элементы, но и предсказывать атомные веса и химические свойства элементов, которые предстояло открыть. И все же в предложенной системе не все было понятно. Например, для сохранения периодичности свойств элементов Менделееву пришлось поменять местами элементы иод и теллур вопреки их атомным весам. Кроме того, не нашли своего места в таблице элементы самарий и гольмий, некоторые проблемы возникли и после открытия аргона и гелия — первых благородных газов. Преодолеть все затруднения удалось уже после смерти ученого. В 1911 г. английский физик Мозли предложил **новую формулировку периодического закона** на основе зарядов атома:

> свойства простых веществ, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от заряда ядра атомов элементов.

Причина периодичности стала ясна много позже — после установления электронного строения атома. (Мозли не удалось довести свои исследования до завершения — ученый погиб в Первой мировой войне в возрасте 27 лет.) Оказалось, что периодичность свойств элементов связана с определенной схемой заполнения атомных оболочек электронами, подчиняющейся периодичности, и объясняется сходством свойств элементов с одинаковым строением внешнего уровня электронной оболочки.

5.3. Современная Периодическая система химических элементов

Периодическая система может быть представлена несколькими вариантами, из которых комиссией ИЮПАК рекомендован *длиннопериодный вариант* (рис. 5.2). В Периодической таблице элементы располагаются в порядке возрастания заряда ядра, и их место в таблице согласуется с периодичностью заполнения атомных орбиталей. В длиннопериодной таблице 18 *групп* —

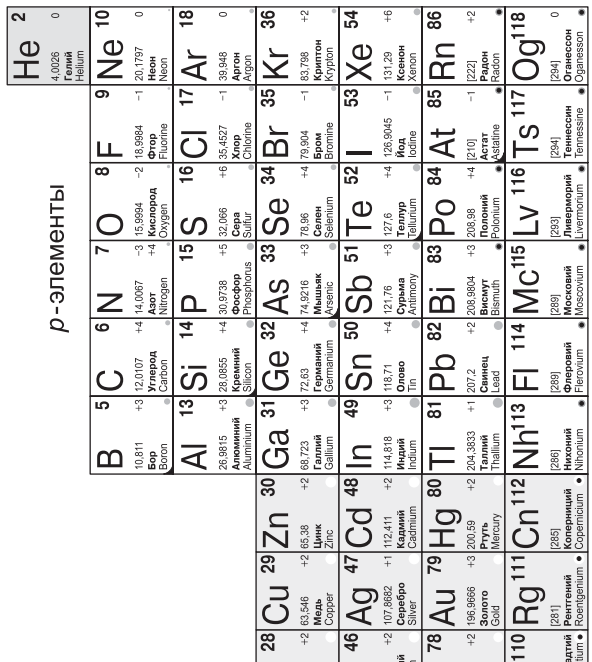


Рис. 5.2. Современная (длиннопериодная) Периодическая система химических элементов

вертикальных столбцов. Группы пронумерованы арабскими цифрами от 1 до 18. В группах 1, 2, 13–18 расположены *непереходные элементы*: в первых двух (1 и 2) — *s*-элементы, в остальных — *p*-элементы. В группах 3–12 размещены *переходные элементы*, причем в виде отдельных рядов в эти группы входят *f*-элементы с порядковыми номерами от 58 до 71 и от 90 до 103, называемые также *внутренними переходными металлами*. Все переходные элементы, кроме *f*-элементов, составляют блок *d*-элементов. В Периодической системе у нескольких групп есть названия: 1 группа — щелочные металлы, 11 группа — монетные металлы, 15 группа — пниктогены, 16 группа — халькогены, 17 группа — галогены, 18 группа — благородные газы. У элементов одной группы на внешних (валентных) орбиталях одинаковое число электронов.

Семь рядов по горизонтали в Периодической системе называются *периодами*. У первого элемента любого периода на внешнем энергетическом уровне — на *s*-орбитали — всего один *валентный* электрон.

В периодах неодинаковое число элементов, что объясняется различной емкостью энергетических уровней. В первом периоде всего два элемента, причем электронная оболочка водорода H состоит из одного электрона, а у гелия He на 1*s*-орбитали два электрона. Во втором и третьем периодах по восемь элементов; в их атомах реализуются электронные конфигурации валентного уровня от ns^1np^0 до ns^2np^6. В четвертом и пятом периодах по 18 элементов, электронная конфигурация которых включает также электроны *d*-уровня, предшествующего внешнему. В шестом периоде 32 элемента; их электронная конфигурация дополнена электронами, расположенными на 4*f*-орбиталях, например конфигурация висмута $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$. В седьмом периоде 32 элемента, как в шестом.

В настоящее время установлено существование 118 элементов, хотя по поводу двух элементов еще имеются сомнения. В природе существуют в заметных количествах 89 элементов, остальные (29 элементов) получены в результате ядерных превращений. Элемент уран U с порядковым номером 92 — самый тяжелый элемент в земной коре. Многие элементы, а точнее 81 элемент, имеют стабильные изотопы, самый тяжелый стабильный элемент — Bi № 83.

Для большинства элементов их простые вещества — *металлы*. Элементов, простые вещества которых имеют неметаллическую природу, гораздо меньше. К *неметаллам* относятся лишь 26 элементов, причем в нормальных условиях 11 из них — газы, а один элемент Br (бром) существует в жидком виде. Единственный жидкий при нормальных условиях металл — ртуть.

Периодическая система имеет очень важное значение в химии. Здесь отметим, что элементы с одинаковым числом электронов на валентных орбиталях с одним и тем же орбитальным квантовым числом l предпочтительно образуют соединения одинаковой стехиометрии.

5.4. Периодичность свойств химических элементов

Для любого химического элемента из экспериментальных данных можно рассчитать следующие важнейшие параметры: атомный радиус, потенциал ионизации, сродство к электрону и электроотрицательность. Как было ранее показано, эти параметры связаны со строением атома (точнее, с электронной конфигурацией атома), и, как следствие, они варьируют периодически и закономерно в группах и периодах.

В каждом периоде атомные радиусы элементов уменьшаются (рис. 5.3). Это обусловлено тем, что с увеличением порядкового номера элемента увеличиваются заряд ядра атома и число валентных электронов, поэтому слева направо по периоду притяжение между ядром и валентными электронами усиливается, что приводит к «сжатию» атома. При любом главном квантовом числе n экранирование валентных электронов усиливается для последовательности орбиталей $f > d > p > s$, поэтому эффект сжатия проявляется сильнее у непереходных элементов. Для d- и f-металлов

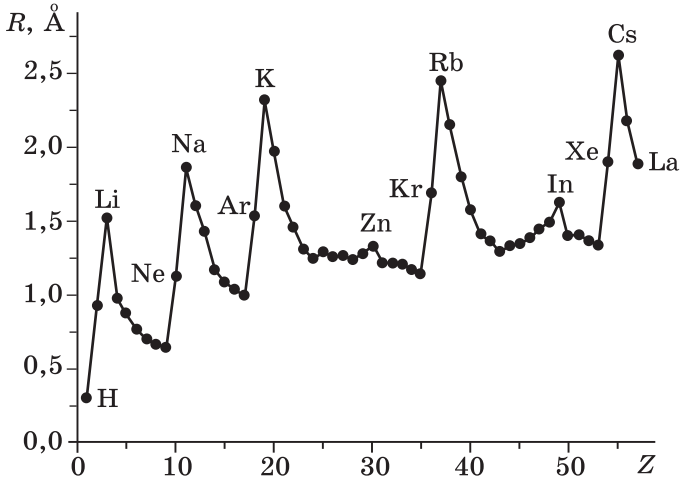


Рис. 5.3. Периодичность изменения атомных радиусов с порядковым номером элемента (рассмотрение ограничено элементом лантаном La, $Z = 57$)

эффект сжатия не столь резкий, хотя на зависимости атомного радиуса от номера группы возможны локальные максимумы, отвечающие устойчивым электронным конфигурациям, как, например, для марганца (Mn: $3d^5 4s^2$).

Атомные радиусы элементов сверху вниз по группам имеют тенденцию к росту, хотя и неравномерному, что объясняется увеличением числа заполненных электронами энергетических оболочек в атомах. В группах *s*- и *p*-элементов наибольшая разность атомных радиусов между элементами второго и третьего периодов. В одной группе от элемента третьего периода к элементу четвертого периода проявляется *d*-сжатие, а от элемента пятого к элементу шестого периода — *f*-сжатие, поэтому от элемента третьего к элементу четвертого периода и от элемента пятого к элементу шестого периода атомный радиус атомов хоть и увеличивается, но не так значительно. Этот нивелирующий эффект в наибольшей степени проявляется у *d*-металлов, где у элементов пятого и шестого периодов атомные радиусы практически совпадают.

Энергия ионизации также находится в периодической зависимости от электронного строения атома (рис. 5.4). Рассмотрим подробнее изменение первого потенциала ионизации I_1 во втором периоде Периодической системы (рис. 5.5). Видно, что переход от лития Li ($2s^1$) к бериллию Be ($2s^2$) сопровождается увеличением I_1, что связано с усилением взаимодействия электронов с ядром при увеличении заряда последнего. У следующего элемента бора B появляется один электрон на *p*-подуровне ($2s^2 2p^1$),

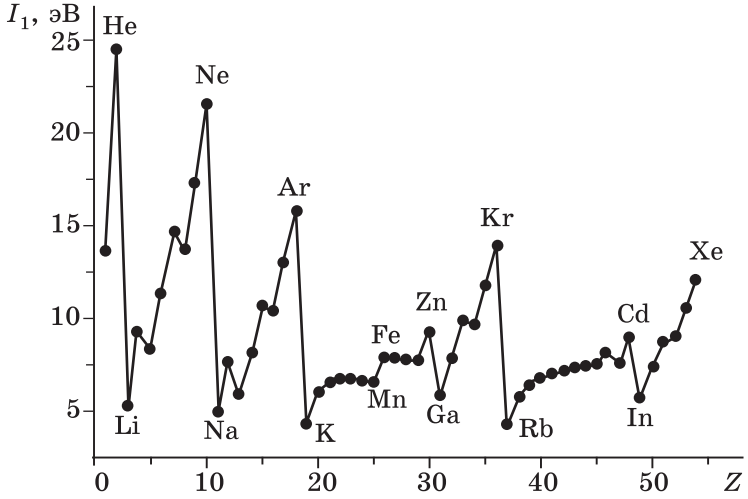


Рис. 5.4. Периодичность изменения первого потенциала ионизации I_1 с порядковым номером элемента

и, поскольку s-орбиталь экранирует взаимодействие ядра с этим единственным p-электроном, отрыв одного p-электрона бора осуществляется легче, чем s-электрона бериллия: $I_1(\text{B}) < I_1(\text{Be})$. Добавление на p-орбитали одного электрона у углерода C ($2s^22p^2$) и двух электронов у азота N ($2s^22p^3$) вызывает дальнейшее усиление взаимодействия с ядром, заряд которого также увеличился, поэтому-то у последующих элементов второго периода первые потенциалы ионизации I_1 атомов больше. За азотом N следует кислород O ($2s^22p^4$), в атоме которого на одной из p-орбиталей находится пара электронов с противоположными спинами, и при ионизации атома кислорода происходит энергетически выгодный отрыв одного электрона из электронной пары, что приводит к уменьшению межэлектронного отталкивания. Поэтому от азота N к кислороду O первый потенциал ионизации I_1 уменьшается. Рост I_1 у фтора F ($2s^22p^5$) и неона Ne ($2s^22p^6$) по сравнению с кислородом вызван увеличением эффективного заряда ядра.

Общая тенденция — рост потенциала ионизации в периоде — сохраняется и для длинных периодов, содержащих 18 или 32 элемента, за одним исключением, связанным с особенностью заполнения d-орбиталей. Например, в четвертом периоде с увеличением заряда ядра от калия к кальцию и далее к переходным металлам I_1 растет, пока не достигает максимального значения у цинка Zn. У цинка ($3d^{10}4s^2$) подуровень $3d^{10}$ завершен, и как внутренний уровень он более эффективен при экранировании ядра. Поэтому у следующего элемента галлия Ga ($3d^{10}4s^24p^1$) единственный p-электрон слабо удерживается атомным ядром, что и приводит к более низкому значению его I_1 по сравнению с I_1 цинка.

Во всех группах Периодической системы первый потенциал ионизации I_1 уменьшается сверху вниз, что отражает усиливающееся экранирование атомного ядра внутренними электронами по мере заполнения электронных оболочек (рис. 5.5). Например, сравнивая бор B ($2s^22p^1$) и алюминий Al ($3s^23p^1$), можно отметить, что, несмотря на увеличение заряда ядра с 5 (B) до 13 (Al), величина I_1 бора заметно больше, чем у алюминия. Это связано с тем, что внутренняя электронная оболочка бора состоит всего из двух электронов первого квантового уровня, тогда как у алюминия таких электронов 10, в результате чего валентный p-электрон бора связан с ядром прочнее, чем валентный электрон алюминия.

Периодичность изменения характерна и для сродства к электрону A_e. В одной группе при переходе от элемента второго периода к элементу третьего периода A_e увеличивается, а далее вниз по группе уменьшается. Это объясняется действием двух

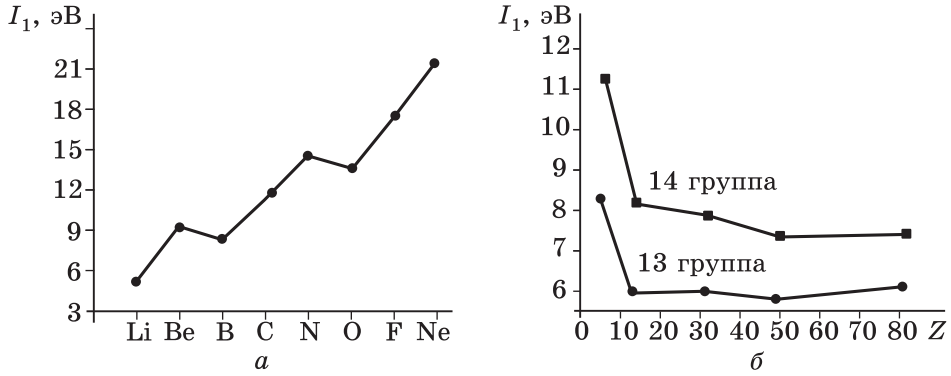


Рис. 5.5. Первый потенциал ионизации I_1 элементов второго периода (*а*) и элементов 13 и 14 групп (*б*)

факторов: с одной стороны, принимаемый электрон прочнее связывается с ядром, если оно слабо экранировано внутренними электронными оболочками, с другой — добавление электрона к атому меньшего радиуса вызывает увеличение межэлектронного отталкивания. Отклонение от общей тенденции в изменении A_e можно найти уже в первой группе Периодической системы: у натрия A_e больше, чем у лития, поскольку из-за большого радиуса атома лития (рис. 5.3) незначительно уменьшается эффект межэлектронного отталкивания. В периоде сродство к электрону A_e изменяется неравномерно (рис. 5.6). При увеличении заряда ядра и уменьшении радиуса атома сродство к электрону должно увеличиваться, но для атома азота присоединение электрона невыгодно, поскольку требуется преодолеть энергию спаривания электронов и нарушить наполовину завершенную конфигурацию $2s^2 2p^3$ с наибольшим суммарным спином электронов, а для атома неона присоединить электрон вообще невозможно, так как для этого необходим новый квантовый уровень, практически недостижимый по энергии.

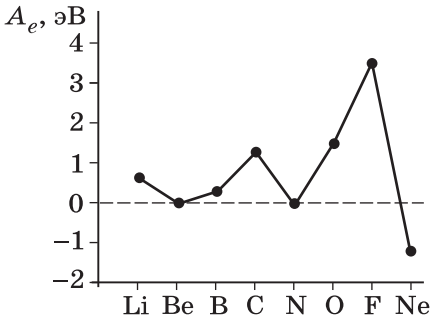


Рис. 5.6. Сродство к электрону A_e для элементов второго периода

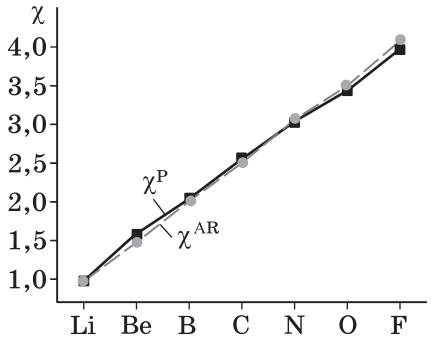


Рис. 5.7. Электроотрицательность элементов второго периода по шкале Полинга χ^P и шкале Оллреда–Рохова χ^{AR}

Электроотрицательность элементов увеличивается слева направо по периоду (рис. 5.7): чем правее расположен элемент, тем легче ему при образовании химической связи между атомами разной природы достичь электронной конфигурации инертного газа путем притяжения электронов, а элементы в начале периода стремятся отдать свои электроны для приобретения оболочки инертного газа. Сверху вниз в группе электроотрицательность элемента уменьшается, что связано с увеличением радиуса и уменьшением отношения заряда ядра к радиусу. При переходе к элементам шестого периода монотонность уменьшения электроотрицательности может быть нарушена, что связано с наличием заполненных *f*-орбиталей. По той же причине для тяжелых элементов величины электроотрицательности по Полингу и по Оллреду–Рохову существенно расходятся.

5.5. Тенденции, связанные с периодичностью. Элементы и простые вещества

Периодичность в изменении электронной конфигурации элементов влечет за собой периодичность изменения их свойств.

У непереходных элементов максимальные степени окисления определены числом валентных электронов. Так, в 15 группе все элементы реализуют максимальную степень окисления +5. У *p*-элементов существует, как правило, вторая устойчивая степень окисления $n - 2$ (где n — число валентных электронов), при этом пара *s*-электронов не участвует в химической связи. Устойчивость соединений со степенью окисления $n - 2$ зависит от локализации *s*-пары, поэтому в группах с увеличением номера перио-

да более характерна эта степень окисления, и элементы шестого периода «охотнее» образуют соединения со степенью окисления $n - 2$, чем n. Для элементов 14–17 групп наиболее характерна отрицательная степень окисления, выражаемая формулой $8 - n$. Устойчивость этой степени окисления уменьшается справа налево в периоде, ведь для ее реализации надо принять все больше и больше электронов.

Более сложные закономерности в проявлении тех или иных степеней окисления характерны для переходных металлов. Для *d*-металлов четвертого периода наиболее устойчивы степени окисления +2 и +3, хотя известны и другие степени окисления, причем слева направо по периоду стабильность степени окисления +2 увеличивается, а +3 — падает. В пятом и шестом периодах *d*-металлы проявляют гораздо большее разнообразие степеней окисления. В группах с третьей по восьмую могут реализоваться максимальные степени окисления от +3 до +8, что соответствует числу валентных электронов элементов, в последующих группах высшая степень окисления закономерно уменьшается. *f*-Элементы шестого периода (лантаниды, или лантаноиды) характеризуются единственной устойчивой степенью окисления +3, соответствующей числу электронов на валентных *s*- и *d*-орбиталях. В седьмом периоде *f*-элементы проявляют большее разнообразие степеней окисления, поскольку близость энергии 6*d*- и 5*f*-орбиталей (особенно характерная для элементов в начале ряда) подразумевает вовлечение в химическую связь *f*-орбиталей.

В связи с периодическим изменением атомных радиусов в группах и периодах прочность гомоатомных связей периодически варьирует. Сравним энергетические МО-диаграммы двухатомных молекул всех элементов второго периода (см. гл. 4). Во втором периоде сначала рассмотрим молекулы Li_2 и Be_2, для которых перекрывание *p*-орбиталей несущественно. Из МО-диаграмм Li_2 и Be_2 (в общем, аналогичных МО молекул H_2 и He_2) следует, что в молекулах Li_2 и Be_2 реализуется кратность связи 1 и 0 соответственно. В молекуле B_2 впервые надо учесть перекрывание атомных *p*-орбиталей с заселением связывающей молекулярной орбитали парой 1π-электронов: $1\sigma^2 2\sigma^{*2} 1\pi^2$. У углерода добавляются еще два электрона, кратность связи увеличивается до 2, электронная конфигурация $1\sigma^2 2\sigma^{*2} 1\pi^4$. Наконец, у молекулы N_2 появились электроны на связывающей молекулярной орбитали 3σ, в результате произошло достижение максимально возможной для *p*-элементов кратности связи 3. Далее у молекул O_2 и F_2 заселение разрыхляющей орбитали $2\pi^*$ сопровождается уменьшением кратности связи. Молекулярная $4\sigma^*$-орбиталь остается вакантной, она может заселиться только в гипотетической молекуле Ne_2, где кратность связи 0. Аналогичные МО-диаграммы можно построить для гомоядерных

двухатомных молекул элементов других периодов; кратность связи в этих молекулах будет изменяться так же, как у элементов второго периода, молекулы которых были рассмотрены.

С изменением кратности связи изменяется и энергия связи, причем молекула тем прочнее, чем выше кратность связи (рис. 5.8). Однако у молекул с одинаковой кратностью связи энергия связи различная. Например, у элементов второго периода при одинаковой кратности связи бóльшую прочность связи имеют те молекулы, которые содержат меньше электронов на разрыхляющих орбиталях. Именно так проявляется эффект разрыхления (см. с. 104). Для элементов последующих периодов зависимость противоположная: при равной кратности связи более устойчивы те молекулы, у которых общее число электронов больше. Это объясняется тем, что для удержания двух атомных ядер на связывающем расстоянии нужна более высокая электронная плотность.

Сравнение энергий связи в двухатомных молекулах, состоящих из элементов разных периодов, показывает, что при одинаковом числе валентных электронов прочность связи уменьшается сверху вниз по группе (с увеличением номера периода). Единственное исключение — молекула F_2, для которой энергия связи ниже, чем у более тяжелых молекул Cl_2 и Br_2. Для объяснения этой аномалии достаточно убедиться в том, что расстояние F—F намного меньше прочих межатомных расстояний. Но в молекуле F_2 имеется только одна простая связь, а электроны, которые не участвуют в этой связи, находятся слишком близко друг к другу, неизбежно взаимно отталкиваются, что и ведет к частичной дестабилизации связи. У молекулы O_2 и тем более молекулы N_2

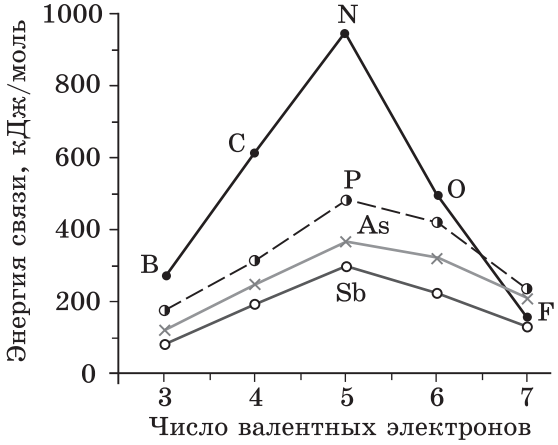


Рис. 5.8. Энергия связи в двухатомных молекулах

химическую связь обеспечивает гораздо большее число электронов, и отталкивание между оставшимися электронами оказывает не такой существенный эффект.

В двухатомных молекулах элементов второго периода энергия связи значительно выше, чем у аналогичных молекул элементов последующих периодов, что для элементов третьего–пятого периодов (кроме элементов 17 группы) согласуется с тенденцией образовывать соединения с катенацией, а не биядерные молекулы. Например, в молекуле азота энергия тройной связи E(N≡N) выше суммарной энергии трех одинарных связей 3E(N—N) на 476 кДж/моль, что свидетельствует об огромном преимуществе образования тройной связи (рис. 5.9). Однако аналогичное сравнение молекул P_4 и P_2 приводит к противоположным выводам. В молекуле P_4 шесть одинарных связей P—P, которые при сравнении с двумя тройными связями P≡P дают энергетический выигрыш 259 кДж/моль в пользу молекулы P_4 (рис. 5.9). Отсюда следует вывод, что для фосфора, в отличие от азота, предпочтительна катенация с образованием цепей, циклов и кластеров. Отметим, что по способности образовывать такие соединения фосфор занимает второе место среди элементов. Причина того, что у элементов третьего и последующих периодов гораздо меньше соединений с кратной связью, состоит в том, что для эффективного перекрывания атомных p-орбиталей с образованием молекулярных π-орбиталей необходимо сближение атомов на короткое расстояние. Атомы элементов второго периода имеют малый радиус и могут сблизиться для образования прочной π-связи. В общем случае кратные связи встречаются, как правило, в соединениях электроотрицательных элементов, которые способны удержать значительную электронную плотность между двумя атомами.

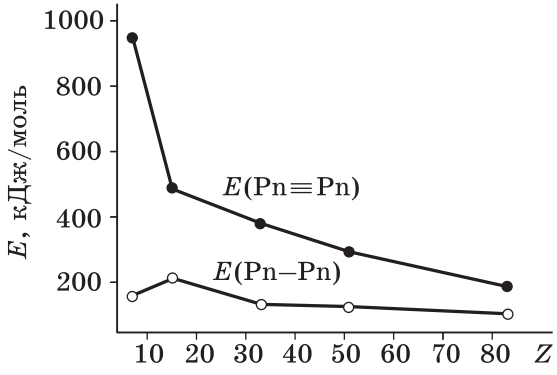


Рис. 5.9. Энергия одинарной и тройной гомоатомных связей для элементов 15 группы (Z — порядковый номер элемента; Pn — пниктоген)

Затруднения катенации для элементов второго периода определяются именно необходимостью сильного сближения атомов, когда существенны силы отталкивания электронов. Только в случае углерода при образовании простых связей все электроны связи размещаются на sp^3-гибридных орбиталях и силы электронного отталкивания нивелируются. Поэтому энергия простой связи C—C существенно превосходит энергию простых связей N—N, O—O и F—F.

Среди элементов второго периода особые свойства демонстрирует бор. Для этого элемента характерно небольшое различие энергии *s*- и *p*-орбиталей и относительно больший радиус по сравнению с последующими элементами. Кроме того, поскольку у бора число валентных электронов меньше числа валентных орбиталей, этот элемент склонен к образованию электрон-дефицитных связей с пониженной кратностью.

Особым типом проявления периодичности свойств является диагональное сходство элементов. Оно вызвано близостью соотношения χ/R, где χ — электроотрицательность, R — радиус атома. В семействе непереходных элементов радиус атомов увеличивается справа налево в периоде и сверху вниз в группе, тогда как электроотрицательность растет слева направо в периоде и снизу вверх в группе. Как следствие, для пар элементов Li–Mg, Be–Al и B–Si отношения χ/R почти одинаковы. Например, бор и кремний имеют высокие температуры плавления и кипения, относительно низкие первые потенциалы ионизации, склонны к образованию прочных химических связей с кислородом и фтором, чем отличаются от других элементов своих групп. Аналогично бериллий по своим свойствам сильно выделяется из ряда металлов второй группы, но при этом химия бериллия во многом похожа на химию алюминия.

5.6. Тенденции, связанные с периодичностью. Химические соединения

Свойства химических соединений также находятся в периодической зависимости от строения атомного ядра и электронной конфигурации элементов.

Сравнение геометрии молекул H_2O и H_2S показывает, что валентные углы H—S—H и H—O—H существенно различаются. Для H_2O угол близок к тетраэдрическому, а для H_2S он равен 93°; в ряду H_2S—H_2Se—H_2Te валентный угол H—X—H приближается к 90°. Похожая тенденция наблюдается у водородных соедине-

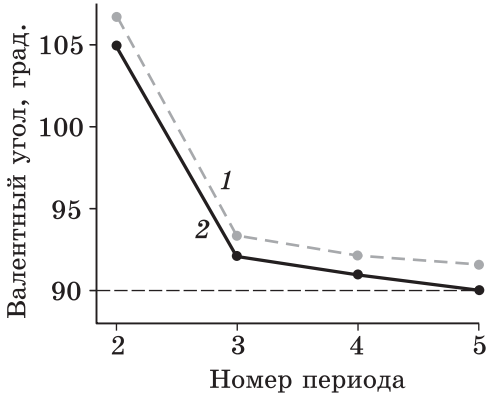


Рис. 5.10. Зависимость величины валентного угла H—X—H от номера периода непереходного элемента X: *1* — для молекул XH_3 (X = N, P, As, Sb); *2* — для молекул H_2X (X = O, S, Se, Te)

ний элементов 15 группы: в ряду NH_3—PH_3—AsH_3—SbH_3 только в молекуле аммиака валентный угол близок к тетраэдрическому, тогда как в молекулах фосфина, арсина и стибина валентный угол приближается к 90° (рис. 5.10). Очевидно, что истинное смешение орбиталей происходит только в случае молекул H_2O и NH_3, а в других молекулах водородных соединений химическая связь образована *p*-орбиталями, лежащими в перпендикулярных плоскостях (под углом 90°). Таким образом, истинная гибридизация возможна лишь при условии, что близкие по энергии атомные орбитали находятся в одной области пространства.

Физические свойства гидридов элементов 14–17 групп изменяются в соответствии с периодичностью изменения радиуса и электроотрицательности элементов. Увеличение температур кипения от CH_4 до SnH_4 (рис. 5.11) согласуется с усилением ван-дер-ваальсовых взаимодействий при увеличении молекулярной массы. Тем не менее в 15–17 группах наблюдаются аномалии: у аммиака, воды и фтороводорода температуры кипения необычно высокие по сравнению с их аналогами в группе. Эти особенные свойства объясняют водородными связями с наиболее электроотрицательными элементами второго периода — фтором, кислородом и азотом (жидкое состояние воды при н. у. обусловлено именно водородными связями). По шкале Полинга у азота и хлора одинаковая электроотрицательность, однако хлор, имея гораздо больший атомный радиус, не может давать столь же прочных водородных связей, и в ряду галогеноводородов самая низкая температура кипения у HCl.

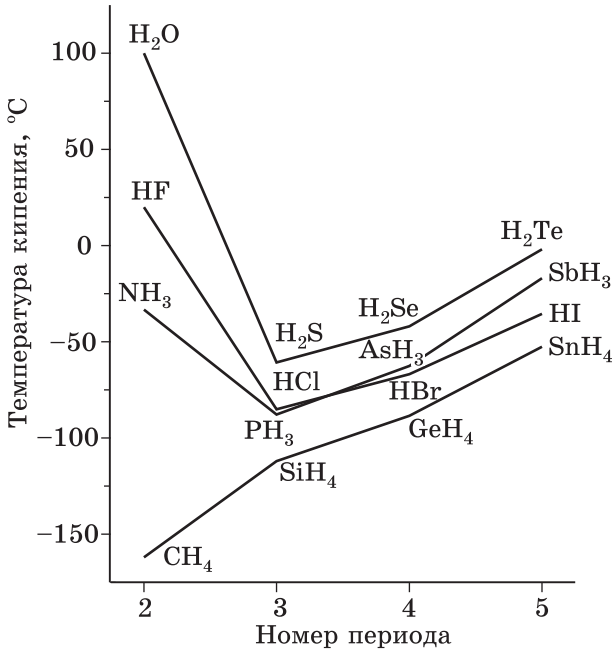
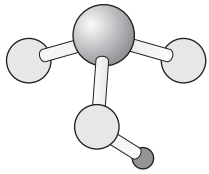


Рис. 5.11. Изменение температуры кипения водородных соединений элементов 14–17 групп в периодах

В группах и периодах закономерно изменяются силы кислот и оснований. Например, в ряду галогеноводородных кислот HF—HCl—HBr—HI с увеличением радиуса атома галогена ослабевает межатомное взаимодействие галогена с водородом и, как следствие, облегчается электролитическая диссоциация в растворах. Следовательно, в ряду от HF до HI сила кислот закономерно увеличивается.

Галогены в степени окисления +5 образуют кислородсодержащие кислоты $HClO_3$, $HBrO_3$ и HIO_3, причем эти молекулы имеют одинаковое строение (рис. 5.12): атом галогена окружен тремя атомами кислорода, один из которых связан с атомом водорода, два других — концевые. С атомом галогена два концевых кислорода связаны кратной связью со смещением электронной плотности от галогена на кислород; чем выше вклад π-компоненты в химическую связь, тем больше степень смещения электронной плотности. Возникающий на атоме галогена положительный заряд частично компенсируется благодаря переносу электронной плотности к атому галогена вдоль связей H—O—X (X — галоген), в результате связь H—O ослабевает и диссоциация кислоты (отрыв протона H^+) облегчается. В ряду кислот $HClO_3$—$HBrO_3$—HIO_3 у атома хлора наименьший радиус. Поскольку с уменьшением расстояния между



а

$HClO_3$ $HBrO_3$ HIO_3

Увеличение длины связи X—O →

Уменьшение прочности связи X—O →

Уменьшение силы кислот →

б

Рис. 5.12. Строение молекулы HXO_3 (*а*) и закономерности изменения некоторых свойств в ряду кислот (*б*)

атомами вклад π-компоненты в связь существенно увеличивается, сила кислот в указанном ряду уменьшается.

Сила кислоты зависит от строения молекулы. Например, элементы 16 группы сера, селен и теллур в степени окисления +6 образуют кислоты разного молекулярного строения: H_2SO_4, H_2SeO_4 и H_6TeO_6. В серной и селеновой кислотах (рис. 5.13) атом халькогена находится в центре тетраэдра из атомов кислорода, два из которых связаны с центральным атомом кратными связями, тогда как в ортотеллуровой кислоте H_6TeO_6 нет кратных связей между Te и O. Как следствие, ортотеллуровая кислота — самая слабая, ее $pK_{a1} = 7{,}7$, что намного превосходит соответствующие величины серной ($pK_{a1} = -3{,}1$) и селеновой ($pK_{a1} = -2$) кислот.

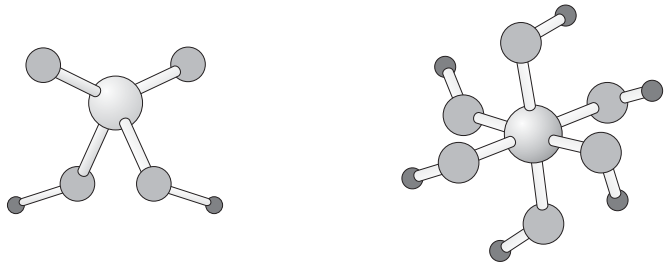
Элементы 13 группы в высшей степени окисления +3 образуют основания общей формулы $X(OH)_3$. Производное бора $B(OH)_3$ принято называть борной кислотой и записывать как H_3BO_3, однако диссоциация борной кислоты происходит как у амфотерного гидроксида (с преобладанием кислотных свойств):

$$B(OH)_3 + H_2O \rightleftarrows H^+ + B(OH)_4^-$$

В 13 группе прочность связи X—O с увеличением атомного радиуса уменьшается, и преобладает диссоциация гидроксида по основному типу, например:

$$Al(OH)_3 \rightleftarrows Al^{3+} + 3(OH)^-$$

Следовательно, сверху вниз в этой группе с увеличением атомного радиуса сила оснований, казалось бы, должна увеличиваться. Тем не менее, $Ga(OH)_3$ — более слабое основание, чем $Al(OH)_3$,



а

H_2SO_4 H_2SeO_4 H_6TeO_6

Ослабление π-связи X—O →

Уменьшение числа связей X=O →

Уменьшение силы кислот →

б

Рис. 5.13. Строение молекул H_2SO_4 и H_6TeO_6 (*а*) и закономерности изменения некоторых свойств кислот в ряду H_2SO_4–H_2SeO_4–H_6TeO_6 (*б*)

и все из-за того, что галлий имеет заполненный $3d^{10}$-подуровень, расположенный к тому же близко к ядру; эти электроны создают очень слабое экранирование, фактически не мешая, а даже повышая эффективность взаимодействия атомного ядра и валентных электронов, но затрудняя диссоциацию гидроксида по основному типу. В отличие от галлия, у индия *d*-электроны находятся дальше от ядра, на 4*d*-орбиталях, и $In(OH)_3$ проявляет только основные свойства. Иногда немонотонность изменения свойств, проявляемую элементами четвертого периода, называют «вторичной периодичностью», но это ошибочный термин — немонотонность изменения свойств возникает вследствие периодичности изменения электронной конфигурации элементов.

Аналогичную немонотонность свойств легко наблюдать у пентахлоридов элементов 15 группы от фосфора до висмута: PCl_5 и $SbCl_5$ термодинамически устойчивы, $AsCl_5$ легко разлагается при слабом нагревании, тогда как $BiCl_5$ не существует при комнатной температуре и образуется только при низких температурах в матрице твердого аргона.

Изменение кислотно-основных свойств легко проследить на примере элементов третьего периода от алюминия до хлора. Рассмотрим ряд гидроксопроизводных:

$$Al(OH)_3–H_4SiO_4–H_3PO_4–H_2SO_4–HClO_4$$

В этом ряду самой сильной является хлорная кислота — электронная плотность смещена от атома хлора к трем атомам кислорода по кратным связям Cl=O. В ряду справа налево уменьшается число кратных связей в молекуле, увеличивается число атомов водорода, диссоциация которых приводит к проявлению кислотных свойств, растет и радиус элементов третьего периода; сила кислот в этом ряду убывает справа налево, причем серная — сильная кислота (но слабее хлорной), фосфорная относится к кислотам средней силы, кремневая — слабая кислота, а гидроксид алюминия имеет амфотерные свойства.

Элементы 14–17 групп склонны образовывать соединения в нескольких степенях окисления. В частности, кислородные кислоты хлора известны для всех нечетных положительных степеней окисления хлора от +1 до +7. В ряду $HClO$–$HClO_2$–$HClO_3$–$HClO_4$ благодаря увеличению числа атомов кислорода, связанных с атомом хлора кратной связью, сила кислот существенно возрастает и заметно убывает их окислительная способность. Эта, на первый взгляд, аномальная закономерность объясняется согласованным действием двух факторов: увеличением экранирования атома хлора атомами кислорода и более эффективным обобществлением электронной плотности из-за увеличения π-вклада в связь хлора с кислородом. Как следствие, в ряду кислородных кислот хлора хлорная кислота — самый слабый окислитель. Известно, что разбавленные растворы хлорной кислоты вообще не проявляют окислительных свойств.

5.7. Распространенность элементов

На Земле химические элементы существуют в виде простых веществ и химических соединений. В геохимии элементы классифицируют по типу химических соединений и месту концентрирования элемента, при этом выделяют атмофильные, сидерофильные, литофильные и халькофильные элементы (табл. 5.1). Общее содержание в земной коре называют *кларком* элемента. Самые распространенные в земной коре элементы: кислород, кремний, водород и алюминий — суммарно около 92 ат.%, а содержание 60% элементов не превышает 10^{-3} ат.%. Доступность элемента зависит не только от его распространенности, весьма важна способность элемента образовывать минералы. Элемент относят к *редким*, если его атомный кларк $\leqslant 10^{-3}$, а элементы, не образующие концентрированных (богатых) залежей минералов, называют *рассеянными*; среди последних относительно распространенные элементы галлий и цирконий.

Таблица 5.1. Геохимические классы химических элементов

Геохимический класс	Форма элемента в природе	Элементы	Локализация
Атмофильные	Газы	Благородные газы, частично O, N, H	Воздух
Сидерофильные	Металлы	Fe, Co, Ni, Au, частичо Mn, Re	Земное ядро, самородки на поверхности
Литофильные	Силикаты и гидраты	Элементы 1–7 и 17 групп; C, Si, P, O	Руды и минералы (оксиды, силикаты, соли), морская вода и морские отложения
Халькофильные	Сульфиды	Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, In, Tl, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Se, Te	Сульфидные минералы

Количество элемента в земной коре связано с процессами синтеза и распада атомных ядер, которые происходили при возникновении Земли, тогда как форма и место существования элемента определяется его химическими свойствами. Согласно основному закону геохимии, распространенность элемента зависит от строения ядра, а характер распространения — от строения валентной электронной оболочки атома. Отсюда следует общая закономерность: распространенность элементов и характер их распространения находятся в периодической зависимости от строения атома. Так, распространенность элементов немонотонно уменьшается с увеличением заряда атомного ядра. Наибольшую распространенность имеют элементы с атомной массой, кратной 4, а в ряду изотопов конкретного элемента — содержащие четное число нейтронов. Согласно правилу Гаркинса, элементы с нечетными порядковыми номерами более редкие, чем соседние четные элементы. Важных исключения из этого правила три: 1) благородные газы имеют четные номера, но менее распространены, чем нечетные соседние галогены и щелочные металлы; 2) нечетный элемент алюминий Al ($Z = 13$) менее распространен, чем рас-

положенный справа четный элемент кремний Si ($Z = 14$), но более, чем четный элемент магний Mg ($Z = 12$); 3) первый элемент Периодической системы водород H ($Z = 1$) имеет бóльшую распространенность, чем следующий за ним (четный) гелий ($Z = 2$).

Предложена также классификация элементов по массовому числу атомов, при этом выделено четыре ряда: $4q$, $4q + 1$, $4q + 2$ и $4q + 3$, где q — целое число. Выдающийся советский геохимик Ферсман сформулировал правило (*правило Ферсмана*), согласно которому наиболее распространены изотопы ряда $4q$, далее следуют изотопы ряда $4q + 3$, все остальные изотопы имеют очень малое распространение. Например, ^{16}O составляет 98,8% всех изотопов кислорода, у серы на ^{32}S приходится 96%. Изотопы ^{16}O и ^{32}S относятся к ряду $4q$. Другой пример — элемент фосфор, который в земной коре представлен единственным нуклидом ^{31}P ряда $4q + 3$. Эмпирическое правило Ферсмана, по-видимому, связано с особенностями взаимодействия нуклонов в атомном ядре: в наиболее устойчивых ядрах 2, 8, 20, 28, 50, 82 и 126 нуклонов (протонов или нейтронов). Такие ядра называют магическими; к ним относятся, например, ^{58}Ni (28p), ^{90}Zr (50n), ^{119}Sn (50p), ^{138}Ba (82n); у этих изотопов распространенность выше, чем у соседних элементов. Но наибольшую стабильность демонстрируют дважды магические ядра и по протонам, и по нейтронам: ^{4}He (2p + 2n), ^{16}O (8n + 8p), ^{40}Ca (20p + 20n) и ^{208}Pb (82p + 126n).

Миграция химических элементов в земной коре связана с двумя процессами — концентрированием и рассеянием. Концентрирование приводит к образованию залежей полезных ископаемых, тогда как рассеяние ведет в основном к загрязнению окружающей среды. Выделяют несколько типов миграционных процессов. Физико-химическая миграция происходит очень медленно, поскольку связана с процессами диффузии, сорбции, растворения и осаждения. Быстрее протекает механическая миграция, в основе которой лежит работа внешних сил — ветра, морских течений, речной эрозии. Наконец, биогенная и техногенная миграция вызвана действиями живых организмов и цивилизаций, она наиболее тесно связана с решением экологических проблем современного общества.

Непостоянство состава земной коры обусловлено в определенной степени протеканием процессов радиоактивного распада в недрах Земли. Период полураспада некоторых радиоактивных элементов очень велик, что привело к накоплению этих элементов в земной коре. Естественная радиоактивность приводит к образованию и исчезновению короткоживущих радионуклидов, а также к накоплению нерадиоактивных изотопов.

Завершая главу, отметим, что Д. И. Менделеев не был ни первым, ни единственным ученым, осознавшим необходимость классификации элементов и создания Периодической системы. И до него, и параллельно с его исследованиями различные химики и естествоиспытатели предлагали свои варианты периодических таблиц и графиков. Среди самых заметных — триады Дёберейнера (1829), спираль де Шанкуртуа (1862), октавы Ньюлендса (1864–1865), таблицы Одлинга и Л. Мейера (1870). Однако в научную практику вошла периодическая система элементов Менделеева, созданная в 1869 г. Главное преимущество Периодической системы над всеми прочими попытками — ее предсказательная способность. Пустые клетки в Периодической таблице 1869 г. Менделеев адресовал будущим, еще не открытым на то время, элементам, но предсказал этим элементам ожидаемые свойства, многие из которых были подтверждены в скором времени, еще при жизни Менделеева. И сегодня приоритет Д. И. Менделеева всемирно признан и не подвергается сомнению. Организация Объединенных Наций в ознаменование 150-летия периодического закона объявила 2019 Годом Периодической таблицы химических элементов, причем на официальном символе юбилейного года размещен портрет Д. И. Менделеева.

6. КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

6.1. Основные понятия и определения

Координационные, или комплексные, соединения — оба термина как синонимы используют для обозначения молекулярных производных металлов, где центральный атом окружен лигандами, однако однозначной трактовки этих понятий не существует. Согласно рекомендациям ИЮПАК (2005 г.), комплексное (координационное) соединение содержит частицу, в которой к *центральному атому* или иону присоединены атомы или группы атомов, называемые *лигандами*.

Центральный атом комплексной частицы, как правило, представлен переходным металлом в неотрицательной степени окисления, который выступает в роли акцептора электронов. *Лигандом* может быть нейтральная или заряженная частица, способная выступать донором электронов. Совокупность центрального атома и лигандов называется *координационной сферой*. Атомы или ионы, не входящие в координационную сферу, образуют *внешнюю сферу* комплексного соединения (рис. 6.1).

Лигандом может быть частица любого состава (обычно нейтральная молекула или анион), содержащая один или более донорных атомов. Лиганды характеризуются *дентатностью* — числом донорных атомов, способных присоединиться к центральному атому. Часто в составе лиганда только один донорный атом; примеры таких *монодентатных лигандов* — молекулы H_2O, NH_3, NO, PPh_3, анионы F^-, Cl^-, S^{2-}, OH^-.

Бидентатные лиганды (рис. 6.2) содержат два донорных атома, которые могут присоединяться как к одному центральному атому, так и к двум разным; в первом случае лиганды называют *хелатирующими*, а во втором — *мостиковыми*. В разных комплексах лиганд может выступать в роли мостикового и хелатирующего. Из бидентатных лигандов наиболее известны этилен-

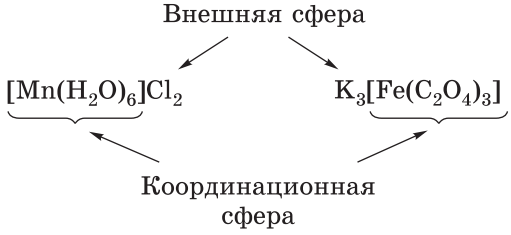


Рис. 6.1. Внешняя и координационная сферы комплексного соединения

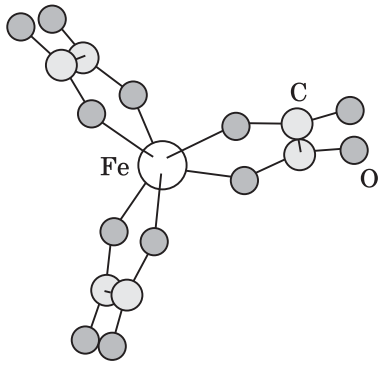


Рис. 6.2. Строение комплексного аниона $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$, содержащего бидентатные оксалатные лиганды

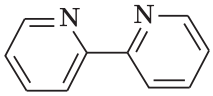
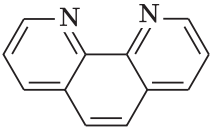
диамин $NH_2—CH_2—CH_2—NH_2$ и оксалат-анион $C_2O_4^{2-}$. Следует отметить, что бидентатные лиганды не всегда используют оба донорных атома для связи с центральным атомом. Например, анион NCS^- в комплексе $[Zn(NCS)_4]^{2-}$ присоединен к центральному иону атомом азота, а в комплексе $[Pd(SCN)_4]^{2-}$ — атомом серы. Но известны также соединения, в которых этот анион выполняет функцию мостикового лиганда, например в $CoHg(SCN)_4$ атом серы образует связь с катионом ртути, а атом азота — с катионом кобальта.

У лигандов может быть несколько донорных атомов. В аналитической химии широко применяется этилендиаминтетрауксусная кислота (EDTA), анион которой имеет шесть донорных атомов (табл. 6.1). В особую группу полидентатных лигандов выделены макроциклические эфиры, порфирины и криптанды; в этих лигандах не менее четырех донорных атомов. Благодаря повышенной структурной жесткости эти лиганды могут захватывать катионы определенного размера, причем прочность таких комплексов весьма высокая (рис. 6.3).

По числу донорных атомов лиганда, связанных с центральным атомом, определяют координационное число центрального атома. Для каждого координационного числа возможно несколько вариантов расположения лигандов. Наиболее часто встречаются комплексы с координационным числом центрального атома, равным 6. Как правило, в таких комплексах реализуется октаэдрическое расположение атомов, однако известен и другой тип координации — тригональная призма. Координационные числа и соответствующие типы координации (геометрия комплекса) обобщены в табл. 6.2.

Многие координационные соединения имеют исторические названия, которые связаны с методом их получения, свойствами или названы в честь первооткрывателя, например красная кровяная соль $K_3[Fe(CN)_6]$, зеленая соль Магнуса $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$.

Таблица 6.1. Примеры би- и полидентатных лигандов

Лиганд	Формула	Сокращение	Дентатность лиганда и способ его координации (атом)
Ацетилацетонат	$[CH_3C(O)CHC(O)CH_3]^-$	acac	2: O
Оксалат	$[C_2O_4]^{2-}$	ox	2: O
Этилендиамин	$NH_2CH_2CH_2NH_2$	en	2: N
2,2′-Бипиридил		bipy	2: N
1,10-Фенантролин		phen	2: N
Глицинат	$[NH_2CH_2COO]^-$	gly	2: O + N
1,2-Диметоксиэтиленгликоль	$(CH_3OCH_2CH_2)O$	diglyme	3: O
Диэтилентриамин	$NH(CH_2—CH_2NH_2)_2$	dien	3: N
2,2′,2″-Триаминотриэтиленамин	$N(CH_2—CH_2NH_2)_3$	trien	4: N
2,2′,2″-Триоксотриэтиленамин	$N(CH_2—CH_2OH)_3$	H_3triet	4: 3O + N
Этилендиаминотетраацетат	$[(CO_2)_2N—N(CO_2)_2]^{4-}$	EDTA	6: 4O + 2N

В 1957 г. ИЮПАК предложил общую номенклатуру комплексных соединений. В формуле комплекса (в квадратных скобках) на первом месте указывается центральный атом, затем в определенном порядке перечисляются анионные, катионные и нейтральные лиганды (каждый тип лигандов по алфавиту), мостиковые лиганды с греческой буквой μ и подстрочной цифрой (3, 4, 5, ...), указывающей число атомов металла, соединяемых мостиком, в порядке увеличения емкости μ-лиганда.

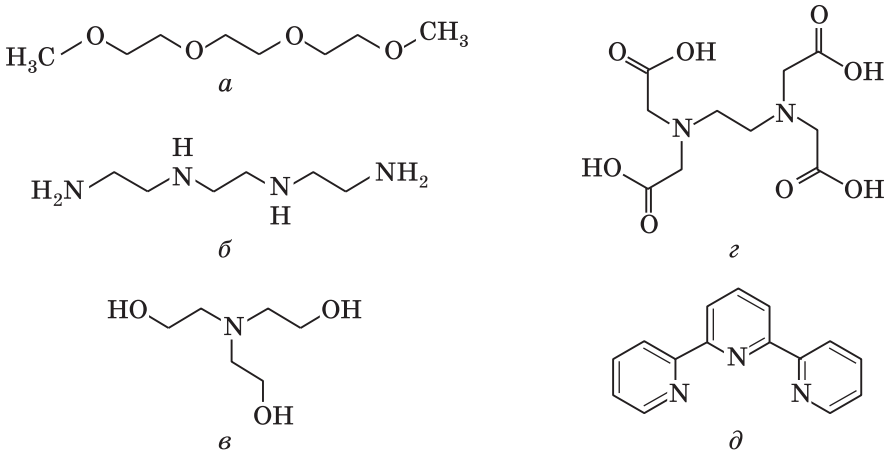


Рис. 6.3. Примеры полидентатных лигандов: триглим (*а*); триэтилентетраамин (*б*); триэтаноламин (*в*); этилендиаминтетрауксусная кислота (EDTA) (*г*); терпиридин (*д*)

Составление названий комплексов также регламентируется правилами ИЮПАК. При этом соблюдается последовательность: координационная сфера, мостиковые лиганды, анионные лиганды (по алфавиту), нейтральные лиганды (по алфавиту), центральный атом (для анионного комплекса с суффиксом), степень окисления центрального атома (в круглых скобках). Примеры:

$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ — гексааквахрома(+3) хлорид;
$[NiCl_5]^{3-}$ — пентахлороникелат(+2);
$[V(H_2O)_6]^{3+}$ — гексааквaванадий(+3);
$K_3[Fe(CN)_6]$ — гексацианоферрат(+3) калия;
$[CoCl(CN)_4(H_2O)]^{2-}$ — хлоротетрацианоаквакобальтат(+3).

Таблица 6.2. Координационные числа и геометрия расположения донорных атомов

КЧ	Расположение донорных атомов	
	типичное	редкое
2	Линейное	Угловое
3	Треугольник	Пирамида
4	Тетраэдр, квадрат	—
5	Квадратная пирамида	Тригональная бипирамида
6	Октаэдр	Тригональная призма

6.2. Изомерия

Изомерами называют вещества, имеющие одинаковый состав, но разное строение. В химии координационных соединений изомерия встречается очень часто. Например, при растворении комплексного соединения происходят превращения, приводящие к образованию в растворе различных изомеров, причем их относительное содержание может зависеть от условий — температуры, концентрации и других параметров.

Различают два типа изомерии — *пространственную* и *структурную*. К пространственной изомерии относятся геометрическая и оптическая изомерия.

Геометрическая изомерия возникает в квадратных или октаэдрических комплексах при наличии двух одинаковых лигандов. Различают *цис*- и *транс*-изомеры: в *цис*-изомерах два одинаковых лиганда соседствуют друг с другом, в *транс*-изомерах они находятся напротив друг друга (рис. 6.4). При наличии трех одинаковых лигандов в октаэдрическом комплексе могут существовать *гран*- и *ос*-изомеры (или в других обозначениях *фас*- и *мер*-изомеры). В *гран*-изомере три одинаковых лиганда расположены на одной грани октаэдра, в *ос*-изомере имеются оси симметрии 2-го порядка (см. рис. 6.4). Существуют и другие типы геометрической изомерии, но они менее распространены. Например, для квадратного комплекса с четырьмя разными лигандами возможны три изомера (см. рис. 6.4).

Оптические изомеры образуют октаэдрические комплексы при наличии двух или трех бидентатных хелатирующих лиган-

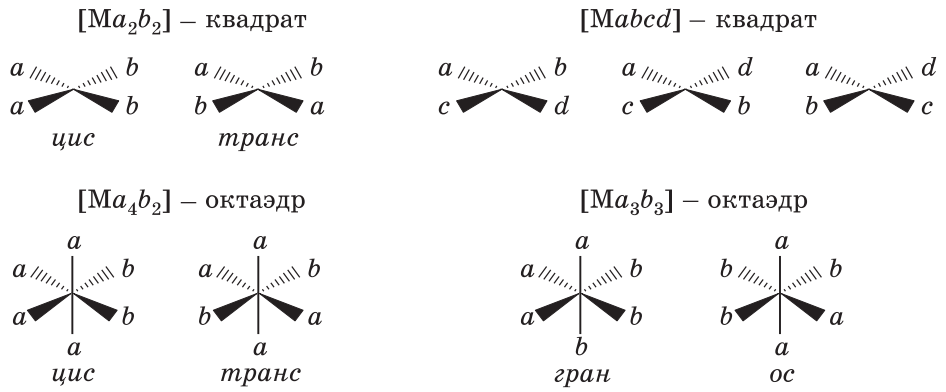


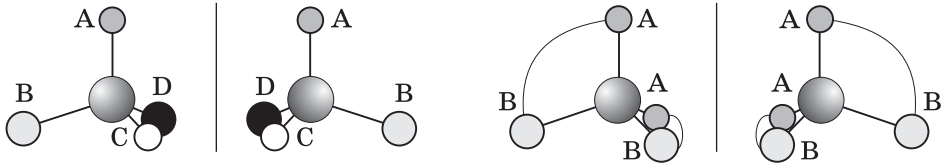
Рис. 6.4. Геометрические изомеры квадратного и октаэдрического комплексов

дов. Геометрически структурные формулы двух изомеров нельзя совместить путем вращения — структурные формулы переходят одна в другую только при отражении в плоскости симметрии. Такие изомеры называют *энантиомерами*. Условие появления энантиомеров — наличие у центрального атома нецентросимметричного окружения. Оптические изомеры известны и для тетраэдрических комплексов, в которых присутствуют четыре разных лиганда (рис. 6.5).

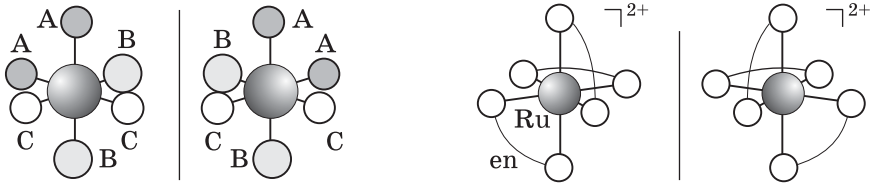
Структурная изомерия гораздо более разнообразна. Ее основными видами являются ионизационная, координационная, связевая и конформационная изомерии.

Ионизационные изомеры образуются в результате обмена лигандами между координационной и внешней сферами комплекса. У этих изомеров вследствие различия в строении разные химические свойства, например $[CoBr(NH_3)_5]SO_4$ и $[CoSO_4(NH_3)_5]Br$. Первый изомер реагирует с водным раствором солей бария с осаждением нерастворимого $BaSO_4$, но безразличен к действию $AgNO_3$, что отражает прочное связывание брома и кобальта в координационной сфере. «Ответ» другого изомера на добавление указанных реагентов противоположный. Частный случай ионизационной изомерии — *гидратная изомерия*, которая очень часто встречается. Например, для состава $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ известно четыре изомера, имеющих разное строение и разную окраску: фиолетовый $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$, светло-зеленый $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$, темно-зеленый $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$ и красный $[Cr(H_2O)_3Cl_3] \cdot 3H_2O$.

Координационная изомерия возникает вследствие неодинакового распределения лигандов между двумя центральными

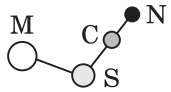


Энантиомеры тетраэдрических комплексов



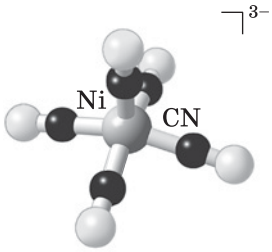
Энантиомеры октаэдрических комплексов

Рис. 6.5. Оптические изомеры тетраэдрического и октаэдрического комплексов



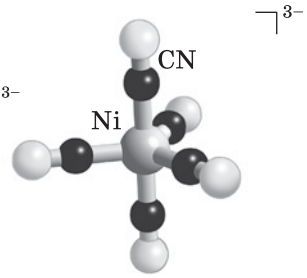
роданидо-лиганд

изотиоцианато-лиганд



квадратная пирамида

$[Ni(CN)_5]^{3-}$



тригональная бипирамида

Рис. 6.6. Связевая и конформационная изомерия

атомами (ионами) и возможна только в би- и полиядерных комплексах. Например, в $[Pt(NH_3)_4][CuCl_4]$ и $[Cu(NH_3)_4][PtCl_4]$ у платины и меди разное окружение лигандами Cl^- и NH_3; эти вещества имеют и разную окраску: первое соединение зеленое, второе — фиолетовое. Частный случай координационной изомерии возникает, когда изомеры имеют разное число центральных атомов — *полимеризационная изомерия*, например моноядерный комплекс $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ и полиядерный комплекс $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$.

Связевая изомерия, или *изомерия связи*, отражает способность лигандов присоединяться к центральному атому разными донорными атомами. Комплексы хрома $[Cr(SCN)(H_2O)_5]Cl_2$ и $[Cr(NCS)(H_2O)_5]Cl_2$ — связевые изомеры, поскольку лиганд SCN^- может быть присоединен к хрому через атом серы или через атом азота (рис. 6.6). Для того чтобы подчеркнуть различную функцию лиганда, в первом случае его называют роданидо-анионом, а во втором — изотиоцианато-анионом.

Намного реже встречается *конформационная изомерия*, которая обусловлена разной геометрией координационной сферы. Так, комплекс $[NiBr_2(PEt_3)_2]$ существует в виде двух изомеров. В зеленом изомере никель имеет тетраэдрическое окружение, тогда как в коричневом изомере — плоско-квадратное. Конформационные изомеры встречаются чаще среди комплексов двухвалентного никеля, проявляющего «гибкую» координацию в соединениях с КЧ = 4 и 5. Примером последнего служит анион $[Ni(CN)_5]^{3-}$, существующий в форме квадратной пирамиды и тригональной бипирамиды (см. рис. 6.6).

6.3. Строение комплексных соединений

Геометрия комплексных соединений *d*-металлов не подчиняется правилам Гиллеспи, поскольку особенности распределения электронов на *d*-орбиталях не следуют закону распределения электронных пар валентного уровня. В первом приближении описание строения комплексных соединений основано на донорно-акцепторном взаимодействии металла и лиганда. Когда речь идет о комплексных соединениях, то, по аналогии с теорией Льюиса о кислотах и основаниях, металл, акцептор электронов, — это кислота, а лиганд, донор электронной пары, — основание.

Разнообразие металлов определяет разнообразие их свойств как льюисовских кислот. Свойства лигандов как оснований также различны. В 1963 г. Пирсон предложил *теорию жестких и мягких кислот и оснований* (ЖМКО), которая устанавливает правила классификации металлов и лигандов. Согласно Пирсону, к классу **A** относятся катионы, образующие прочные комплексы с жесткими, т. е. малополяризуемыми, донорными атомами, такими как фтор и кислород, а к классу **B** — катионы, образующие прочные комплексы с сильнополяризуемыми основаниями, содержащими донорные атомы иода, фосфора или теллура. В основе такой классификации лежит идея о том, что жесткие основания образуют прочные комплексы с жесткими кислотами, а мягкие основания — с мягкими кислотами. К жестким кислотам относят малые по размеру и большие по заряду катионы, например Nb^{5+}, Mn^{7+}, Sc^{3+}, тогда как мягкие кислоты имеют малый заряд и относительно большой радиус, например Au^{+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Rh^{3+}. Некоторые катионы, например Cu^{2+} и Ru^{3+}, демонстрируют промежуточные свойства; согласно Пирсону, такие катионы называются пограничными.

Теория Пирсона разработана на эмпирическом знании, но в ее основе лежит подход, связанный с разделением ионного и ковалентного вкладов. Преимущественно ионные комплексы образуют жесткие кислоты и жесткие основания, когда взаимодействие металл—лиганд описывается в рамках электростатического взаимодействия противоположных зарядов. Ковалентные комплексы образуют мягкие кислоты и мягкие основания, взаимодействие которых происходит с существенным перераспределением электронной плотности между металлом и лигандом.

Электронное взаимодействие в комплексах описывается в первом приближении с помощью метода валентных связей (МВС). При этом полагают, что взаимодействие металла и лигандов осуществляется по донорно-акцепторному механизму путем перекрывания вакантных орбиталей центрального атома с орбиталями лиганда, содержащими электронную пару.

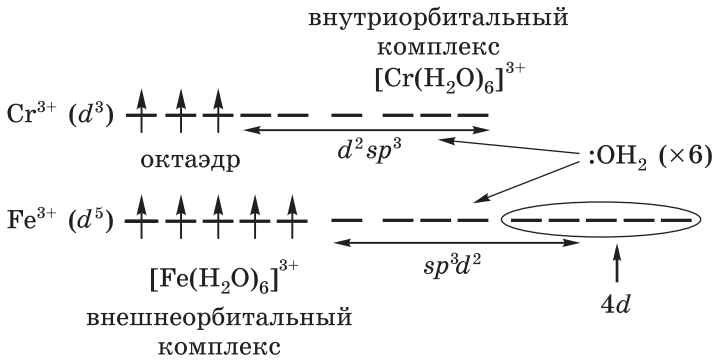


Рис. 6.7. Схема строения аквакомплексов Cr^{3+} и Fe^{3+} (МВС)

Рассмотрим с этих позиций строение трехвалентных аквакомплексов хрома $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ и железа $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ (рис. 6.7). Электронная конфигурация иона Cr^{3+}: $3d^3 4s^0 4p^0 4d^0$. Три электрона хрома размещаются на трех *d*-орбиталях, еще шесть орбиталей, а именно оставшиеся две *d*-орбитали, а также *s*-орбиталь и три *p*-орбитали 4-го квантового уровня, используются для размещения электронных пар лигандов. При описании этих шести связей используют представление о гибридизации, благодаря чему эти связи принимаются равнозначными. Считают, что d^2sp^3-гибри-

Таблица 6.3. Типы гибридизации орбиталей центрального атома и соответствующая геометрия расположения донорных атомов

КЧ	Тип гибридизации	Геометрия комплекса	Примеры
2	sp	Гантель	$[Ag(NH_3)]^+$
3	sp^2	Треугольник	$[HgCl_3]^-$
4	sp^3 или d^3s	Тетраэдр	$[VBr_4]^-$, $[FeCl_4]^-$
	dsp^2	Квадрат	$[Ni(CN)_4]^{2-}$
5	sp^3d	Тригональная бипирамида	$[CuCl_5]^{3-}$
	dsp^3	Квадратная пирамида	$[Ni(CN)_5]^{3-}$
6	sp^3d^2 или d^2sp^3	Октаэдр	$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$, $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$

дизация соответствует октаэдрическому расположению лигандов (табл. 6.3). В случае аквакомплекса Fe(+3) на центральном атоме на два электрона больше, чем у Cr(+3) в его аквакомплексе, — все *d*-орбитали железа заняты. Поэтому для описания химической связи в $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ используют представление о sp^3d^2-гибридизации, которая вовлекает в схему связывания 4*d*-орбитали центрального атома. Оба комплекса имеют октаэдрическое строение, но в соединении хрома используются только валентные орбитали, и комплекс называется *внутриорбитальным*, тогда как в комплексе железа задействованы орбитали внешнего 4*d*-уровня, и такой комплекс называется *внешнеорбитальным*.

МВС хорошо описывает геометрию комплексов, объясняет их магнитные свойства, но не может объяснить окраску этих соединений, их термодинамическую и кинетическую устойчивость, а также не имеет предсказательной силы.

6.4. Теория кристаллического поля

Теория кристаллического поля (ТКП), разработанная Бете в 1929 г., сформировалась в результате развития простой электростатической модели химической связи в комплексах. В основу ТКП положены три положения: 1) взаимодействие металла и лиганда имеет электростатическую природу; 2) лиганд есть источник точечного заряда (электростатического потенциала); 3) взаимодействие центрального атома и лиганда следует рассматривать с учетом строения *d*-орбиталей металла и распределения электронов на них. Понятие «кристаллическое поле» не имеет отношения к кристаллическому строению комплексных соединений, а отражает допущение, что расположение лигандов вокруг центрального атома постоянно, как в кристаллах, и не меняется во времени.

В свободном состоянии (в отсутствие лигандов) *d*-орбитали переходного металла вырождены, т. е. обладают одинаковой энергией. В сферическом поле происходит равномерное увеличение энергии всех орбиталей из-за взаимодействия с лигандами — источниками точечного заряда. В поле лигандов меньшей симметрии полностью или частично снимается вырождение орбиталей, поскольку орбитали, направленные к лигандам, испытывают возмущение и повышают свою энергию в противоположность орбиталям, не взаимодействующим с лигандами. В октаэдрическом поле две орбитали d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ повышают свою энергию, взаимодействуя с лигандами, тогда как три другие орбитали d_{xy}, d_{xz} и d_{yz} оказываются энергетически выгодными (рис. 6.8). Таким образом формируются два энергетических уровня: нижний

из трех орбиталей (обозначается t_{2g} в соответствии с симметрией октаэдра) и верхний — из двух орбиталей e_g. Разность энергий этих двух уровней называется *энергией расщепления кристаллическим полем* и обозначается Δ_o, где индекс «о» указывает на октаэдрическую симметрию поля. Энергия t_{2g}-орбиталей на $^2/_5\Delta_o$ ниже энергии пятикратно вырожденных d-орбиталей, энергия e_g-орбиталей на $^3/_5\Delta_o$ выше.

В тетраэдрических комплексах возмущение испытывают орбитали d_{xy}, d_{xz} и d_{yz}, их энергия повышается по сравнению с невырожденным d-уровнем, и эти орбитали образуют трижды вырожденный уровень t_2. Две другие d-орбитали формируют дважды вырожденный энергетический уровень e (рис. 6.9).

Рассмотрим заселение электронами d-орбиталей при образовании октаэдрического комплекса. В конфигурации d^3 три электрона с одинаковым спином расположатся на t_{2g}-уровне. При переходе к конфигурации d^4 возникают два варианта расположения

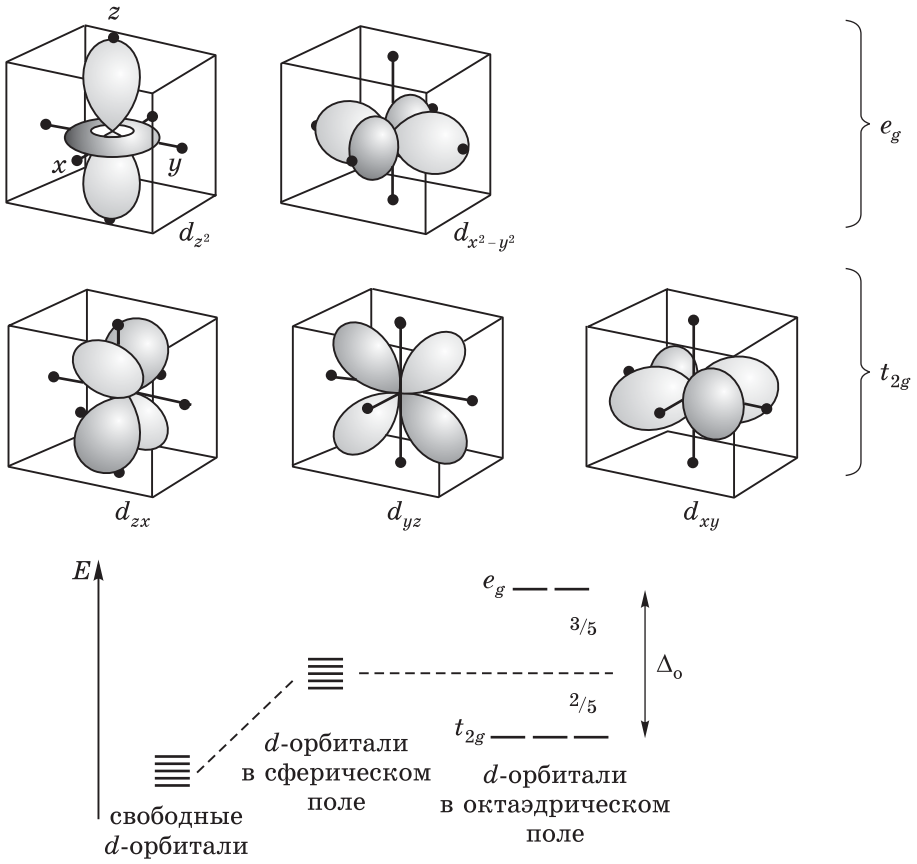


Рис. 6.8. Расположение орбиталей и их расщепление в октаэдрическом поле лигандов

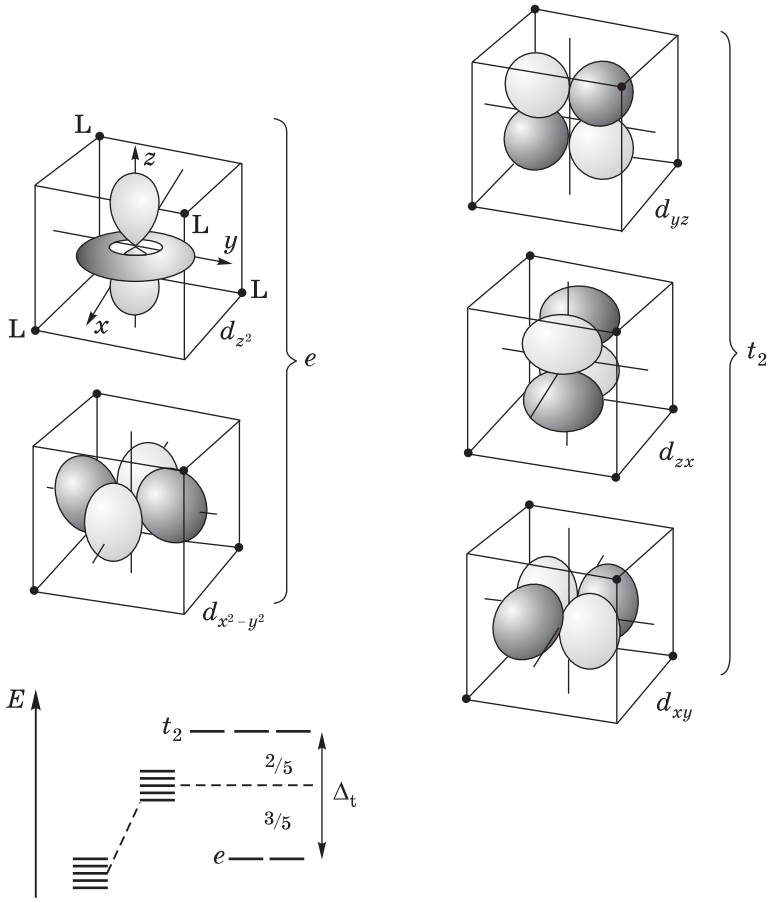


Рис. 6.9. Расположение орбиталей и их расщепление в тетраэдрическом поле лигандов

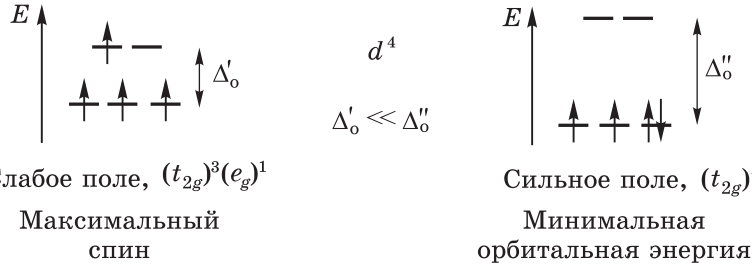


Рис. 6.10. Комплекс d^4-катиона в слабом и сильном октаэдрических полях

четвертого электрона: на e_g-уровне с сохранением максимального суммарного спина системы или, спариваясь, на t_{2g}-уровне, что обеспечивает минимум орбитальной энергии (рис. 6.10). Вывод о том, какая конфигурация правильная, делается на основании анализа энергии расщепления Δ_o. Если она велика, конфигурация с четырьмя электронами на t_{2g}-уровне (t_{2g}^4) более выгодная. В этом случае лиганд, вызывающий расщепление орбиталей d-подуровня, называется *лигандом сильного поля*. Если величина Δ_o мала, реализуется конфигурация $t_{2g}^3 e_g^1$ — случай *лиганда слабого поля*.

Отнесение лигандов к слабым и сильным не вытекает из ТКП, но определяется эмпирически с помощью спектрохимического ряда, где каждому лиганду приписан коэффициент f_x, который показывает, насколько сила поля, создаваемого данным лигандом (табл. 6.4), отличается от поля, создаваемого лигандом H_2O: по определению, для H_2O $f_x = 1$. Лиганды с $f_x < 1$ относят к лигандам слабого поля, лиганды с $f_x > 1{,}2$ — к лигандам сильного поля. Лиганды с промежуточным значением f_x, в том числе H_2O, иногда называют лигандами среднего поля.

Величина Δ_o зависит не только от природы лиганда, но и от природы центрального атома и его координационного числа. В комплексах d-металлов увеличение степени окисления центрального атома на единицу вызывает увеличение Δ_o на ~50% из-за усиления его электростатического взаимодействия с лигандом. Для переходных металлов по группе сверху вниз энергия Δ_o,

Таблица 6.4. Спектрохимические коэффициенты лигандов (для H_2O $f_x = 1$)

Лиганд	f_x	Лиганд	f_x
Br^-	0,72	NCS^-	1,02
SCN^-	0,73	NC^-	1,15
Cl^-	0,78	CH_3NH_2	1,17
N_3^-	0,83	CH_3CN	1,21
F^-	0,90	py	1,23
DMSO	0,91	NH_3	1,25
ac^-	0,94	en	1,28
C_2H_5OH	0,94	bipy	1,33
DMF	0,98	phen	1,34
$C_2O_4^{2-}$	0,99	CN^-	1,71

как правило, увеличивается на 50% от 3*d*-металла к 4*d*-металлу и на 25% от 4*d*-металла к 5*d*-металлу, что объясняется увеличением протяженности орбиталей в пространстве. Энергия расщепления тетраэдрическим полем всегда ниже энергии расщепления и октаэдрическим полем, и кубическим полем: $\Delta_t \approx {}^4/_9\Delta_o \approx {}^1/_2\Delta_c$.

От четвертого периода к пятому и шестому периодам для комплексов переходных элементов при одинаковых лигандах из-за увеличения Δ_o изменяется схема распределения электронов. Так, для переходных металлов пятого периода лигандами слабого поля служат только лиганды с наименьшими значениями f_x, тогда как для *d*-металлов шестого периода все лиганды создают сильное поле.

Зная распределение электронов на *d*-орбиталях, можно определять для комплекса *энергию стабилизации кристаллическим полем* (ЭСКП), т. е. энергетический выигрыш при размещении электронов на более выгодных *d*-орбиталях по сравнению с нерасщепленным *d*-подуровнем. В первом приближении ЭСКП в октаэдрическом поле равна разности энергий электронов на t_{2g}- и на e_g-орбиталях. Рассмотрим комплексы $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ и $[Mn(CN)_6]^{3-}$; схемы энергетических диаграмм представлены на рис. 6.10. Для $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ ЭСКП $= (3 \cdot {}^2/_5 - {}^3/_5)\Delta_o = {}^3/_5\Delta_o$, для $[Mn(CN)_6]^{3-}$ ЭСКП $= 4 \cdot {}^2/_5\Delta_o - P = {}^8/_5\Delta_o - P$, где *энергия спаривания P* показывает, сколько энергии нужно затратить на спаривание двух электронов на одной орбитали. $\Delta_o(Cr^{2+}_{H_2O}) = 280$ кДж/моль, следовательно, ЭСКП = 168 кДж/моль. Для Mn^{3+} в цианидном комплексе $\Delta_o = 419$ кДж/моль, $P = 346$ кДж/моль, откуда ЭСКП = = 324,4 кДж/моль. Видно, что для цианидного комплекса ЭСКП выше, даже с учетом энергии спаривания.

ЭСКП коррелирует с прочностью химической связи в комплексе: *чем выше ЭСКП, тем прочнее связь*.

Магнитные свойства следуют из электронной конфигурации комплекса. В первом приближении магнитный момент можно определить по «чисто спиновой» формуле:

$$\mu_{эфф} = [n(n+2)]^{1/2} \qquad (6.1)$$

Здесь *n* — число неспаренных электронов; $\mu_{эфф}$ — эффективный (чисто спиновый) магнитный момент, выраженный в магнетонах Бора (мБ). Эта формула справедлива только для 3*d*-металлов, когда спин-орбитальное взаимодействие мало и практически не влияет на величину магнитного момента. Например, рассчитанный по формуле (6.1) магнитный момент комплекса $K_3[CrF_6]$ составляет 3,87 мБ, что очень близко к экспериментальному значению 3,85 мБ.

Окраска большинства комплексов переходных металлов обусловлена поглощением света в видимой области спектра в диапа-

зоне 400–750 нм. При облучении светом электроны переходят на орбитали с большей энергией, поглощая свет той длины волны, которая соответствует энергии расщепления:

$$\Delta = hc/\lambda = hc\upsilon$$

Здесь h — постоянная Планка; c — скорость света; λ — длина волны; $\tilde{\upsilon}$ — волновое число.

Рассмотрим комплекс $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ (рис. 6.11). Максимум поглощения этого комплекса находится при длине волны 490 нм, что соответствует желто-зеленой части спектра. В других областях спектра этот комплекс не поглощает, поэтому комплекс $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ имеет красно-фиолетовую окраску. Наблюдаемый цвет вещества называется *дополнительным* по отношению к поглощенному.

В спектре поглощения комплекса $[CrF_6]^{3-}$ наблюдаются три полосы, хотя для конфигурации t_{2g}^3 возможен переход электронов только с t_{2g}-уровня на e_g-уровень. Однако неэквивалентность электронов на этих орбиталях, вызванная электрон-электронным отталкиванием, приводит к тонким эффектам — расщеплению терма в поле лигандов, что усложняет спектры поглощения для конфигураций $d^2 - d^8$.

Уширение спектральной полосы часто вызывается искажениями геометрии комплексов вследствие проявления *эффекта Яна–Теллера*. Согласно теореме Яна–Теллера, любая нелинейная молекулярная система в вырожденном электронном состоянии испытывает искажение с понижением симметрии, что приводит

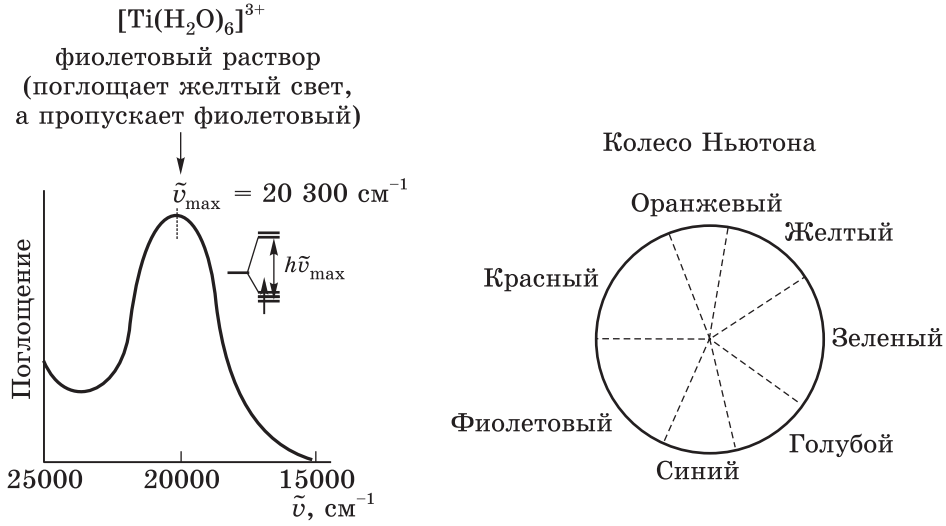


Рис. 6.11. Электронный спектр комплекса $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ и определение дополнительного цвета по колесу Ньютона

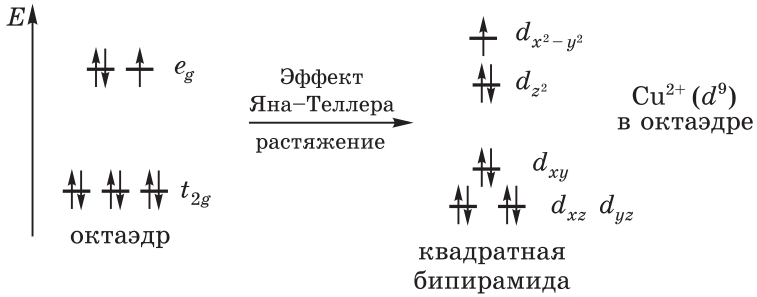


Рис. 6.12. Искажение октаэдрического комплекса Cu^{2+} вследствие эффекта Яна–Теллера

к снятию вырождения и уменьшению энергии системы. Например, в комплексе $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ (рис. 6.12) шесть электронов занимают уровень t_{2g} и три электрона — уровень e_g, который включает две орбитали d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$; определить, какую из этих орбиталей заселяет неспаренный электрон, невозможно. Такая ситуация называется *электронным вырождением*, и для снятия вырождения, согласно теореме Яна–Теллера, происходит растяжение октаэдра вдоль оси z. В результате орбиталь d_{z^2} становится более выгодной по энергии, поскольку испытывает меньшее возмущение, взаимодействуя с более удаленными лигандами, чем орбиталь $d_{x^2-y^2}$, и единственный неспаренный электрон занимает высшую по энергии орбиталь $d_{x^2-y^2}$.

В комплексах с лигандами сильного поля возможно проявление крайнего случая растяжения октаэдра — переход к квадратному окружению. Это характерно для 3d-металлов в окружении таких лигандов, как цианид-анион, а также для многих 5d-металлов. В комплексах с квадратной координацией энергетически выгодны орбитали, имеющие z-компоненту, самая невыгодная $d_{x^2-y^2}$ орбиталь, поскольку только она направлена к лигандам. Квадратная конфигурация наиболее характерна для комплексов центрального атома с конфигурацией d^8, в них заселены все орбитали, кроме энергетически невыгодной $d_{x^2-y^2}$, как показано на примере $[Ni(CN)_4]^{2-}$ (рис. 6.13).

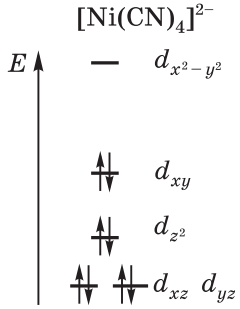


Рис. 6.13. Комплекс $[Ni(CN)_4]^{2-}$ с квадратной геометрией — расщепление орбиталей в поле лигандов

Теория кристаллического поля проста и наглядна. Она описывает и объясняет электронное и геометрическое строение комплексов, их магнитные свойства и окраску. К недостаткам метода относят невозможность объяснения положения лигандов в спектрохимическом ряду и неспособность учета более сложных вкладов в химическую связь металл—лиганд.

6.5. Метод молекулярных орбиталей для описания комплексных соединений

Метод молекулярных орбиталей (ММО) универсален при описании химической связи в комплексных соединениях. Теория, лежащая в основе ММО, более сложная, чем ТКП, поскольку рассматривает лиганды не как точечные заряды, а как химические объекты со своими орбитальными системами, поэтому в ММО учитывается орбитальное (ковалентное) взаимодействие металла и лиганда.

В ММО в первом приближении учитывается только σ-связь, которая возникает при взаимодействии центрального атома (металла) и лиганда. Рассмотрим октаэдрический комплекс с атомом $3d$-металла в центре координат и лигандами по координатным осям. Учтем пять главных положений:

- центральный атом предоставляет девять валентных орбиталей (по возрастанию энергии): пять $3d$, одну $4s$ и три $4p$;
- каждый из шести лигандов предоставляет по одной орбитали σ-симметрии;
- орбитали лигандов учитывают не независимо, а в совокупности (подход групповых орбиталей);
- число молекулярных орбиталей равно сумме атомных орбиталей (правило МО-ЛКАО);
- взаимодействие орбиталей может быть конструктивным (связывающее), деструктивным (разрыхляющее) и безразличным (несвязывающее).

Анализируя форму всех валентных орбиталей $3d$-металла, легко увидеть, что в октаэдрическом комплексе с лигандами могут взаимодействовать следующие орбитали: $3d_{z^2}$, $3d_{x^2-y^2}$, $4s$, $4p_x$, $4p_y$ и $4p_z$. Оставшиеся валентные орбитали $3d_{xy}$, $3d_{xz}$ и $3d_{yz}$ направлены по соответствующим диагоналям и не могут взаимодействовать с орбиталями лигандов с образованием σ-связи.

Энергетические диаграммы молекулярных орбиталей для октаэдрических комплексов $[CoF_6]^{3-}$ и $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ приведены на рис. 6.14. Расположение молекулярных орбиталей в двух ком-

плексах одинаково. Перекрывание $4s$-орбиталей металла с орбиталями лигандов дает две σ_s-орбитали — связывающую и разрыхляющую, из $4p$-орбиталей металла и орбиталей лигандов образуются шесть σ_p-орбиталей — два трижды вырожденных уровня (связывающие и разрыхляющие орбитали) и, наконец, взаимодействие d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$-орбиталей металла и орбиталей лигандов — два дважды вырожденных уровня σ_d (связывающие и разрыхляющие орбитали). Энергия остальных d-орбиталей центрального атома не меняется и соответствует трижды вырожденному несвязывающему уровню n_d.

В комплексах $[CoF_6]^{3-}$ и $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ различная природа лигандов приводит к неодинаковому заселению орбиталей электронами. В обоих комплексах все связывающие s-орбитали, локализованные вблизи лигандов, заполнены — это шесть пар электронов, преимущественно предоставленных электроотрицательными лигандами. Электроны ионов Co^{3+} (конфигурация d^6) разместятся на орбиталях n_d и σ_d^*, локализованных преимущественно на атоме кобальта: в $[CoF_6]^{3-}$ четыре электрона на несвязывающем уровне n_d и два — на разрыхляющем уровне σ_d^*, а в $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ все шесть электронов спарены на n_d-орбиталях (рис. 6.14).

Сравнивая результаты, полученные в первом приближении ММО, с теми, которые следуют из ТКП, отметим соответствие распределения электронов на орбиталях n_d и σ_d^* (ММО) и t_{2g} и e_g (ТКП). Однако существует различие в интерпретации результатов анализа, в частности, с учетом орбитального взаимодействия:

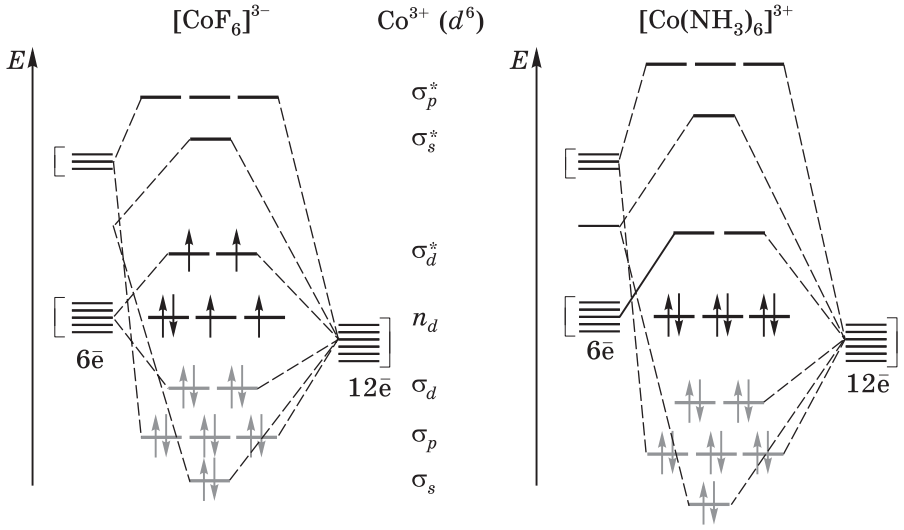


Рис. 6.14. Описание (ММО) электронного строения комплексов $[CoF_6]^{3-}$ и $[Co(NH_3)_6]^{3+}$

в ММО n_d — это несвязывающий уровень, σ_d^* — разрыхляющий. Кроме того, ММО объясняет, почему энергия расщепления кристаллическим полем Δ_o (в данном случае разность энергий уровней n_d и σ_d^*) зависит от природы лиганда. В общем случае Δ_o растет с увеличением электроотрицательности лиганда, что обусловлено более низкой орбитальной энергией и увеличением степени ковалентности связи из-за увеличения орбитального перекрывания.

Орбитали t_{2g}, в первом приближении несвязывающие, способны перекрываться в орбиталями лигандов, образуя связи π-типа. На рис. 6.15 приведен фрагмент энергетической диаграммы молекулярных орбиталей для октаэдрических комплексов, из которого видно, что существует два способа взаимодействия орбиталей n_d (t_{2g}) с π-орбиталями лигандов. В первом способе в перекрывании участвуют низколежащие по энергии заполненные орбитали лигандов, и расщепление n_d-уровня на связывающий и разрыхляющий приводит к существенному уменьшению Δ_o. В этом случае лиганд выступает донором электронов по π-системе. Типичные π-доноры — галогенид-анионы. Во втором способе в π-перекрывании участвуют высоколежащие вакантные π-орбитали лиганда, способные принимать электроны от центрального атома. Такое взаимодействие приводит к увеличению Δ_o, и лиганды, например цианид-анион, выполняют роль π-акцепторов.

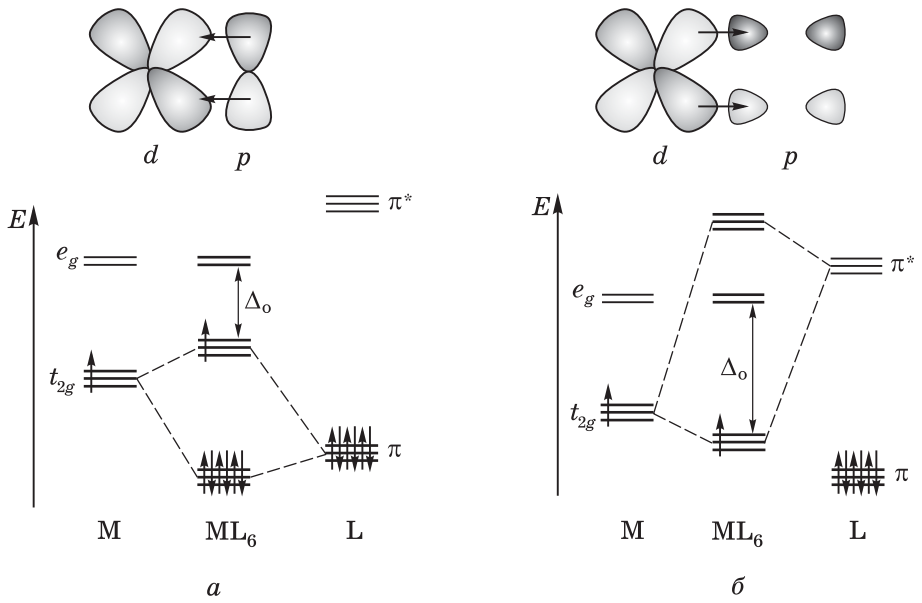


Рис. 6.15. Учет π-связи во втором приближении ММО. Лиганд — π-донор (*а*); π-акцептор (*б*)

6.6. Устойчивость комплексов

Следует разделять термодинамическую и кинетическую устойчивость комплексных соединений и обсуждать эти два случая, как правило, независимо, не связывая друг с другом.

Термодинамические параметры определяют, насколько стабилен комплекс к распаду на составляющие. Термодинамическую устойчивость характеризуют константы равновесия реакций образования и диссоциации комплекса. Для произвольного комплекса $[ML_n]$, состоящего из центрального атома M и n лигандов L, следует рассматривать комплексообразование как последовательный, т. е. ступенчатый, процесс присоединения к металлу по одному лиганду:

$$M + L \rightleftarrows ML$$

$$ML + L \rightleftarrows ML_2$$

$$\ldots$$

$$ML_{n-1} + L \rightleftarrows ML_n$$

Для каждой из этих реакций можно записать константу образования, выраженную через концентрации взаимодействующих частиц:

$$K_1 = [ML]/[M][L]$$

$$K_2 = [ML_2]/[ML][L]$$

$$\ldots$$

$$K_n = [ML_n]/[ML_{n-1}][L]$$

Константы K_1, K_2, ... , K_n называются *ступенчатыми* (индивидуальными) константами устойчивости. Произведение всех этих констант дает *общую константу устойчивости комплекса* β:

$$\beta = K_1 \cdot K_2 \cdot \ldots \cdot K_n = [ML_n]/[M][L]^n$$

Часто для табулирования данных используют показатель константы устойчивости, который рассчитывается по формулам

$$p\beta = -\lg \beta$$

$$pK_i = -\lg K_i$$

Константа устойчивости связана с термодинамическими параметрами:

$$\Delta G^\circ = -R\,T \ln K = \Delta H^\circ - T\,\Delta S^\circ$$

Из этой формулы следует, что имеются энтальпийный и энтропийный вклады термодинамической устойчивости, причем энтальпийный коррелирует с прочностью химической связи. Для комплексов переходных металлов очевидна корреляция между

общей константой устойчивости β и ЭСКП. С увеличением ЭСКП термодинамическая устойчивость комплексов существенно возрастает (табл. 6.5). Энтропийный вклад проявляется как *хелатный эффект*. Например, комплекс $[Ni(en)_3]^{2+}$ на 8,5 порядков более устойчив, чем $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, хотя в обоих комплексах никель(+2) окружен шестью атомами азота (см. табл. 6.5). Из анализа реакций образования комплексов видно, что при образовании этилендиаминового производного присоединяются три молекулы en и высвобождаются шесть молекул воды, тогда как в случае аминокомплекса изменения общего числа частиц в реакции не происходит. Следовательно, в первом случае существенно возрастает энтропия, что приводит к повышению устойчивости продукта:

$$[Ni(H_2O)_6]^{2+} + 3en \rightleftarrows [Ni(en)_3]^{2+} + 6H_2O$$

$$[Ni(H_2O)_6 + 6NH_3 \rightleftarrows [Ni(NH_3)_6]^{2+} + 6H_2O$$

Еще больший выигрыш энтропии достигается в случае комплексов с макроциклическими лигандами, предоставляющими для образования комплекса четыре и более донорных атомов. Комплексы щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов устойчивы только с макроциклическими лигандами.

Величина константы устойчивости комплекса непосредственно определяет его стабильность в окислительно-восстановительных процессах: чем больше константа устойчивости, тем меньше концентрация свободных ионов в растворе, влияющая, согласно уравнению Нернста, на потенциал полуреакции. Так, трехвалентное железо в водном растворе — окислитель средней силы: $E°(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77$ В. При образовании цианидного комплекса окислительная способность Fe^{3+} существенно уменьшается: $E°([Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}) = 0,36$ В, при образовании же оксалатного комплекса, прочность которого «усилена» хелатным эф-

Таблица 6.5. Константы устойчивости некоторых комплексов

Комплекс	Константа устойчивости	ЭСКП
$[MnF_6]^{4-}$	$\lg \beta_6 = 15,50$	0
$[Ag(CN)_2]^-$	$\lg \beta_2 = 17,57$	0
$[Cd(NH_3)_4]^{2+}$	$\lg \beta_4 = 7,02$	0
$[Cd(en)_2]^{2+}$	$\lg \beta_2 = 10,30$	0
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	$\lg \beta_6 = 42,00$	$2\Delta_o$
$[Fe(CN)_6]^{4-}$	$\lg \beta_6 = 35,00$	$^{12}/_5\,\Delta_o$
$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	$\lg \beta_6 = 8,01$	$^{6}/_5\,\Delta_o$
$[Ni(en)_3]^{2+}$	$\lg \beta_3 = 17,57$	$^{6}/_5\,\Delta_o$

фектом, окислительные свойства железа(+3) вообще исчезают: $E°([Fe(C_2O_4)_3]^{3-}/[Fe(C_2O_4)_3]^{4-}) = 0{,}02$ В.

Кинетическая устойчивость комплексов отражается на скорости обмена лигандов. Кинетически устойчивые комплексы называются *инертными*, кинетически неустойчивые — *лабильными*. Лабильными принято считать комплексы, если в 0,1 М растворе при 25 °С за 1 минуту происходит полный обмен всех лигандов.

Существует несколько параметров, по которым можно предсказать кинетическую устойчивость комплексов. Комплексы с электронами на разрыхляющих орбиталях — лабильные. Среди октаэдрических комплексов 3*d*-металлов инертные только комплексы с электронной конфигурацией t_{2g}^6 и t_{2g}^3. Комплексы 4*d*- и 5*d*-металлов, не имеющие электронов на разрыхляющих орбиталях, — инертные. Наконец, чем меньше ЭСКП, тем меньше время жизни лабильных комплексов.

Кинетическая и термодинамическая устойчивость комплексов может не совпадать. Например, термодинамическая устойчивость $[Fe(CN)_6]^{4-}$ на семь порядков ниже, чем у $[Fe(CN)_6]^{3-}$ (см. табл. 6.5), однако первый комплекс инертный, тогда как второй — лабильный.

Термодинамический и кинетический факторы могут действовать согласованно, обеспечивая *взаимное влияние лигандов*. Хорошо изучен эффект *транс*-влияния, который проявляется в легкости отщепления лиганда, находящегося в *транс*-положении к влияющему (лабилизирующему) лиганду в квадратном и октаэдрическом комплексах. Например, комплекс $[PtBrCl(C_2H_4)(NH_3)]$ существует в виде трех изомеров (рис. 6.16). Лиганд C_2H_4 оказывает сильное лабилизирующее влияние на лиганд, находящийся в *транс*-положении к нему. Поэтому соляная кислота вступит в реакцию только с изомером *а*, приводя к замещению NH_3 на Cl^-, тогда как в изомерах *б* и *в* при действии раствора $AgNO_3$ произойдет замещение галоген-аниона на NO_3^-. *Транс*-влияние имеет термодинамический и кинетический вклады: термодинамический проявляется в увеличении длины связи под действием лабилизирующего лиганда, тогда как кинетический связан с легкой доступностью π-связи для атаки замещающим лигандом.

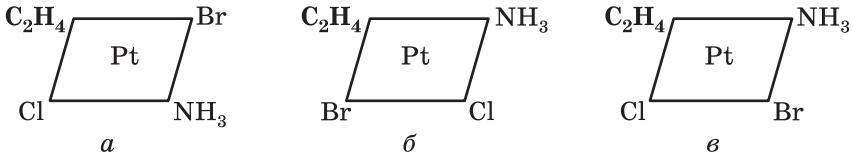
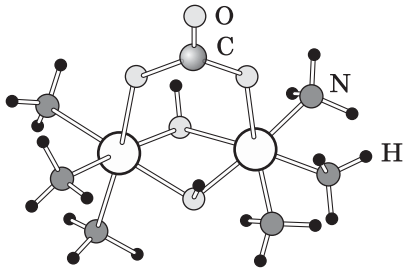


Рис. 6.16. Изомеры $[PtBrCl(C_2H_4)(NH_3)]$ (выделен лабилизирующий лиганд C_2H_4)

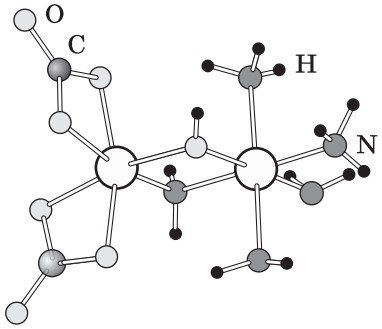
6.7. Полиядерные комплексы, кластеры и полиоксометаллаты

Известно огромное число комплексных соединений, содержащих два и более центральных атомов. Такие соединения называются *полиядерными комплексами*. Их образование обеспечивают мостиковые лиганды, общие для двух или более атомов металла, причем эти «мостики» могут быть моноатомными и полиатомными, в последнем случае лиганд бидентатный или более дентатный. Известны полимерные комплексные соединения, в которых соединение атомов металла через мостиковые лиганды приводит к образованию бесконечных цепей или слоев. Примеры полиядерных комплексов приведены на рис. 6.17.

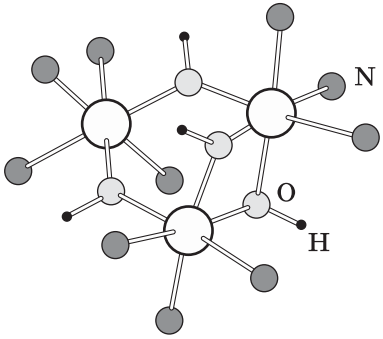
Среди полиядерных комплексов выделяют кластеры, для которых характерно образование связи металл—металл. Согласно Ф. А. Коттону (1963 г.), *кластером* называют соединение, содер-



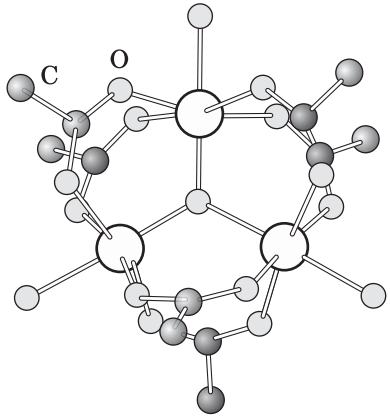
$[Co_2(OH)_2(CO_3)(NH_3)_6]^{2+}$



$[Co_2NH_2OH(CO_3)_2(NH_3)_4]$



$[Cr_3(OH)_4(NH_3)_{10}]^{5+}$



$[Cr_3O(CH_3COO)_6]^{+}$

Рис. 6.17. Полиядерные комплексы кобальта и хрома

жащие конечное число атомов металла, связанных ковалентной связью. Кластеры различного состава и строения образуют большинство химических элементов. Для удобства классификации кластеры подразделяют по типу окружающих металл лигандов на четыре группы: 1) безлигандные кластеры, характерные для некоторых *p*-элементов; 2) и 3) (две самые многочисленные группы) кластеры переходных металлов, различаемые по функции лиганда, который может быть либо донорным, либо акцепторным; 4) субоксидные и субнитридные кластеры (не очень многочисленная группа), характерные только для *s*-элементов.

Кластеры переходных металлов с π-акцепторными лигандами обычно представлены металлоорганическими соединениями, для которых характерна связь металл—углерод; типичные примеры — полиядерные карбонилы $Fe_3(CO)_{11}$, $Rh_4(CO)_{12}$ и $Ir_6(CO)_{16}$. Напротив, кластеры переходных металлов с π-донорными лигандами часто встречаются даже среди бинарных соединений 4*d*- и 5*d*-металлов. Так, все низшие галогениды ниобия, тантала, молибдена и вольфрама — кластерные соединения. Их структура содержит кластеры M_6X_8 или M_6X_{12} (рис. 6.18). Металлоостов этих кластеров — октаэдр из атомов металла. В M_6X_8 лиганды расположены над треугольной гранью октаэдра и выполняют функцию μ_3-мостиков. В M_6X_{12} мостиковые лиганды расположены над ребром октаэдра и связывают два атома металла. Соединение $MoCl_2 \cdot {}^1/_3H_2O$ содержит кластер $[Mo_6Cl_8]$ и дополнительные лиганды Cl^- и H_2O на внешней сфере; его формулу записывают как $[Mo_6Cl_8]Cl_4(H_2O)_2$. Мостиковые лиганды кластера прочно связаны с металлоостовом, и взаимодействие $[Mo_6Cl_8]Cl_4(H_2O)_2$ с $AgNO_3$ приводит к замещению хлорид-ионов только на внешней сфере с образованием $[Mo_6Cl_8](NO_3)_4(H_2O)_2$.

Для качественного описания электронного строения кластеров используют понятие о *кластерных скелетных электронах* (КСЭ) — это электроны, участвующие в связи металл—металл в кластере. Например, в $[Mo_6Cl_8]Cl_4(H_2O)_2$ из 36 электронов, имеющихся у шести атомов молибдена, 12 переданы на образование связи с хлором, а остальные 24 электрона кластерные; следовательно, КСЭ = 24. Чем больше число КСЭ, тем больше прочность связи металл—металл, тем короче соответствующее межатомное расстояние (табл. 6.6).

Особую группу полиядерных комплексов составляют полиоксометаллаты (ПОМ), известные в отечественной литературе как изополи- и гетерополисоединения (ИПС и ГПС). Такие соединения часто встречаются в химии переходных металлов 4–7 групп Периодической системы. Например, при подкислении раствора молибдата натрия до pH ~ 7 формируется анион $Mo_7O_{24}^{6-}$, называе-

Таблица 6.6. Число кластерных скелетных электронов (КСЭ) и длина связи металл—металл в кластерах молибдена

Кластер	*d*, пм	КСЭ
Mo_6Cl_{12}	261	24
$Cs_2Mo_6Cl_{14}$	261	24
$HgMo_6Cl_{14}$	262	24
Mo_6SeCl_{10}	262	24
$Mo_6Br_{12} \cdot 2H_2O$	264	24
$Mo_6S_6Br_2$	273	22
Mo_6Se_8	278	20

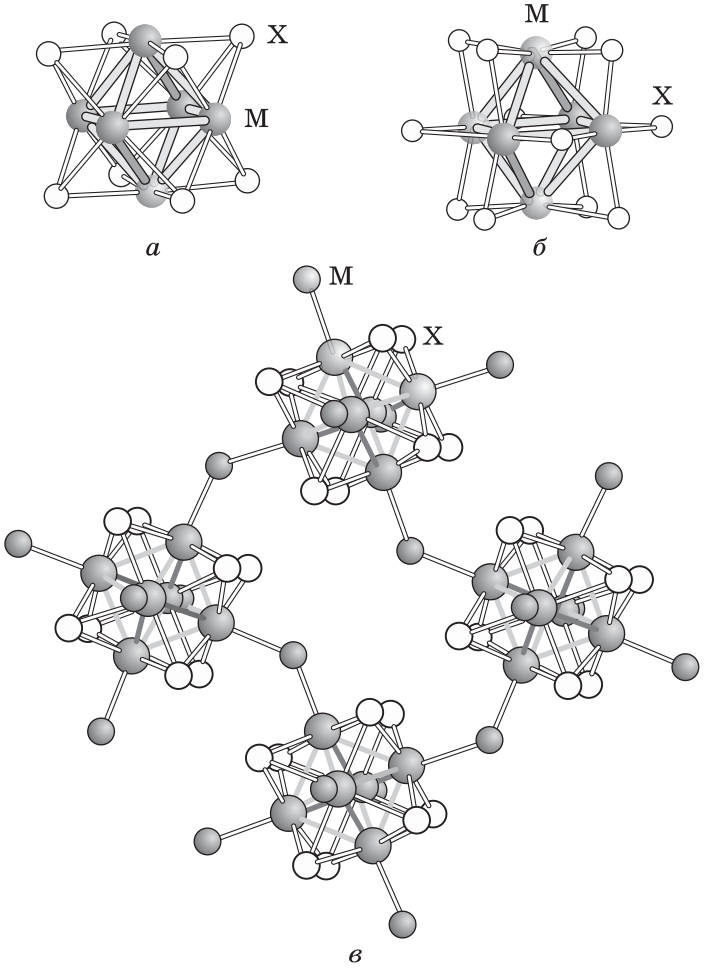


Рис. 6.18. Кластерные частицы M_6X_8 (*а*) и M_6X_{12} (*б*) и фрагмент кристаллической структуры $MoCl_2$ (*в*)

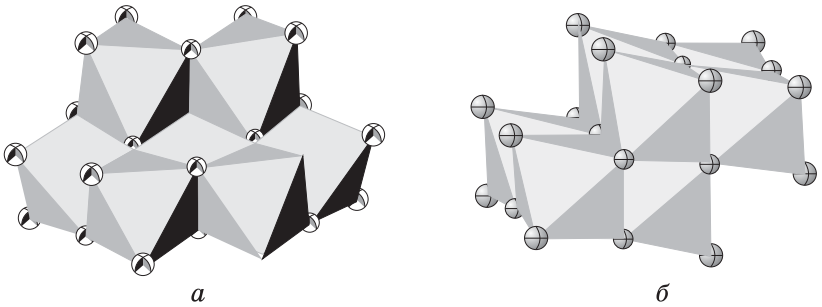


Рис. 6.19. Изополисоединения $Mo_7O_{24}^{6-}$ (*а*) и $Mo_8O_{26}^{4-}$ (*б*)

мый гептамолибдатом, который при дальнейшем подкислении до pH ~ 4 переходит в октамолибдат $Mo_8O_{26}^{4-}$. Оба аниона построены из октаэдров MoO_6, связанных общими ребрами и вершинами (рис. 6.19).

При взаимодействии молибдатов с растворами, содержащими соединения определенных гетероатомов, образуются гетерополисоединения. Например, реакция фосфат-анионов с молибденовой жидкостью приводит к выпадению желтого осадка состава $(NH_4)_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot 2\,H_2O$; строение аниона этого соединения показано на рис. 6.20. В центре полиоксоаниона $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ находится тетраэдр PO_4, каждая вершина которого служит центром трех октаэдров MoO_6, связанных ребрами. Четыре такие группировки связаны между собой вершинами, что приводит к высокосимметричному аниону $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$. Анион такого строения называют *структурой Кеггина*. В химии молибдена и вольфрама часто встречаются ПОМ с различными гетероатомами, имеющие струк-

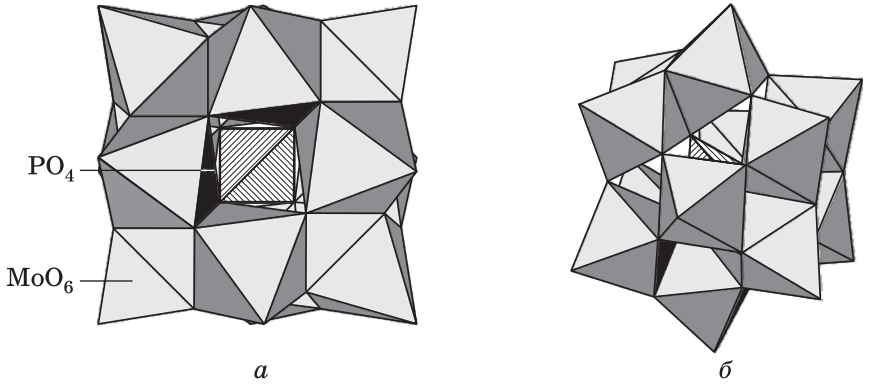


Рис. 6.20. Строение аниона Кеггина $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$: *а* — вид вдоль зеркально-поворотной оси четвертого порядка; *б* — общий вид

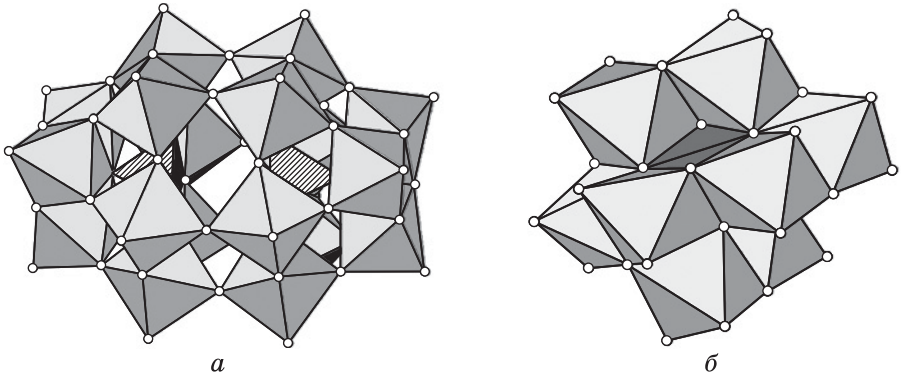


Рис. 6.21. Полиоксометаллаты со структурой Доусона (*а*) и Андерсона (*б*)

туру Кеггина; общая формула этих соединений $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$, где M = Mo, W и $n = 3$ для X = P, As, $n = 4$ для X = Si, $n = 5$ для X = B.

Известны и другие ПОМ, полиоксоанионы которых построены как структура Доусона и Андерсона (рис. 6.21). В анионе Доусона гетероатомом служат фосфор или кремний в тетраэдрическом окружении атомов кислорода. Например, взаимодействие фосфорной кислоты с вольфраматом натрия при 100 °C приводит к образованию $Na_6[P_2W_{18}O_{62}]$ желто-зеленого цвета со структурой Доусона. В анионах Андерсона центральный атом имеет октаэдрическое окружение; обычно это переходный металл в степени окисления +4. Типичный пример аниона Андерсона — $[NiMo_9O_{32}]^{6-}$, где стабилизация Ni^{4+} в конфигурации t_{2g}^6 дополняется изолированностью атома никеля, который окружен (экранирован) октаэдрами MoO_6.

В последнее время активно исследуются особые полиядерные координационные соединения — *координационные полимеры*, также называемые *металл-органическими решетками* (по аналогии с их английским названием — metal-organic frameworks). Это особый класс комплексных соединений, в котором отдельные комплексные частицы объединяются с помощью полидентатных лигандов в бесконечные трехмерные структуры высокой пористости. Поры в этих структурах легко заселяются нейтральными молекулами, которые при определенных условиях могут выходить из структуры или обмениваться. Поэтому координационные полимеры находят применение в качестве «контейнеров» для улавливания или хранения газов, таких как CO_2 или H_2, при поглощении ароматических молекул, а также в медицине и фармакологии — для доставки простых лекарственных форм, а в органическом синтезе и катализе — даже как реакторы.

7. КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ И ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

7.1. Общие понятия

Большинство неорганических соединений при обычных условиях — твердые вещества, и многие из них не содержат молекул или ионов, что присуще молекулярным и координационным соединениям. Твердые вещества могут быть кристаллическими (подавляющее большинство) и аморфными. В кристаллическом веществе расположение атомов имеет *дальний порядок*, причем в структуре прослеживается трехмерная повторяемость основных строительных блоков; это отличает кристаллические вещества от аморфных, которые характеризуются наличием только *ближнего порядка*, как в жидкостях. Кристаллическая структура определяет химические и физические свойства вещества, такие как растворимость, летучесть, реакционная способность, твердость, электропроводность, магнитные свойства и ионная подвижность, что и обуславливает разнообразие веществ.

С середины XX в. активно развиваются методы синтеза и анализа твердых веществ, проводятся исследования их кристаллического и электронного строения и свойств, а также изучение реакционной способности. Эти работы заложили основу новому научному направлению — *химии твердого тела*, где решаются следующие теоретические и практические задачи:

- выявление взаимосвязей состав–строение–свойство твердых тел;
- разработка методов синтеза твердых тел;
- получение новых материалов.

Химия твердого тела изучает следующие свойства твердых тел: кристаллическую и электронную структуру, дефекты и нестехиометрию, фазовые превращения, функциональные свойства, кинетику и механизм твердофазных реакций.

7.2. Кристаллическая структура твердых тел

Расположение атомов в кристалле называется *кристаллической решеткой*, которая возникает в результате бесконечного упорядоченного чередования элементарных ячеек.

Таблица 7.1. Решетки Бравэ

Сингония	Соотношения параметров элементарной ячейки	Тип решетки Бравэ и ее обозначение
Кубическая	$a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	Примитивная, *P* Объемоцентрированная, *I* Гранецентрированная, *F*
Гексагональная	$a = b \neq c$; $\alpha = \beta = 90°$, $\gamma = 120°$	Примитивная, *P*
Тригональная	$a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$	Ромбоэдрическая, *R*
Тетрагональная	$a = b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	Примитивная, *P* Объемоцентрированная, *I*
Орторомбическая	$a \neq b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	Примитивная, *P* Объемоцентрированная, *I* Базоцентрированная, *C* Гранецентрированная, *F*
Моноклинная	$a \neq b \neq c$; $\alpha = \gamma = 90° \neq \beta$	Примитивная, *P* Базоцентрированная, *C*
Триклинная	$a \neq b \neq c$; $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	Примитивная, *P*

Элементарной ячейкой называют некоторую воображаемую часть кристаллического тела, которая является минимальным повторяемым объектом, определяющим всю структуру твердого тела.

В общем случае элементарная ячейка имеет форму параллелепипеда, геометрия которого определяется длинами сторон *a, b, c* и углами между ними α, β, γ. Всего существует 14 типов элементарных ячеек, называемых *решетками Бравэ*, которые отличаются соотношением длин сторон и величинами углов, а также центрированием (табл. 7.1). Простейший случай — примитивная кубическая ячейка, метрика которой определена лишь одним параметром *a* элементарной ячейки, в которой все атомы расположены в вершинах куба. Такую структуру имеют, например, металлический полоний и модификация черного фосфора высокого давления.

При описании кристаллических структур атомы принято представлять жесткими сферами. Существуют два способа упаковки жестких сфер в слои (рис. 7.1) — квадратная и гексагональная упаковки. В гексагональной упаковке достигается плотнейшая упаковка атомов в слое с наименьшим свободным пространством между атомами. Два этих слоя можно упаковать единственным способом, когда атомы второго слоя **B** занимают углубления между атомами первого слоя **A**. Атомы третьего слоя

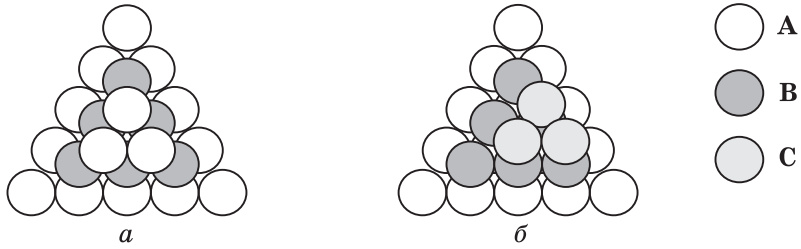


Рис. 7.1. Два варианта плотной упаковки жестких сфер; последовательность слоев ABAB (*а*) и ABCABC (*б*)

либо повторяют расположение атомов в слое **A**, либо могут оказаться над пустотами первого слоя. В первом случае возникнет последовательность слоев **ABAB**, что соответствует двухслойной гексагональной упаковке, а во втором — **ABCABC** — трехслойная кубическая упаковка. Такие способы организации шаров в слои, а слоев в трехмерные структуры называют *гексагональной* и *кубической плотнейшими упаковками* (ГПУ и КПУ). При такой упаковке шары (атомы) заполняют 74% пространства. Эти плотнейшие упаковки характерны для многих простых веществ. Так, структуру с ГПУ имеют магний и кадмий, КПУ реализуют медь и алюминий. Помимо плотнейших упаковок известны и менее плотные. Так, в *объемоцентрированной кубической структуре* (ОЦК) кристаллизуются железо и молибден. ГПУ, КПУ и ОЦК-структура характерны для 90% простых металлов (рис. 7.2).

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
О	Г																
О	Г											К					
О	Г	Г	Г	О	О		О	Г	К	К	Г						
О	Г	Г	Г	О	О	Г	Г	К	К	К	Г						
О	О	Г	Г	О	О	Г	Г	К	К	К			К				
	О	О															
			К					О	Г	Г	Г	Г	Г	Г	К	Г	
			К														

К – КПУ О – ОЦК Г – ГПУ

Рис. 7.2. Основные структурные типы металлов

Важной характеристикой плотнейших упаковок служит координационное число (КЧ) атома. В ГПУ и КПУ у каждого атома на равном удалении находятся 12 соседей: шесть в том же слое, что и данный атом, три над ним и три под ним; КЧ = 12. В ОЦК-структуре каждый атом окружен 14 соседями, из которых восемь на более коротких расстояниях от данного атома, чем шесть других; КЧ = 14 = 8 + 6.

В упаковках между шарами имеются полиэдрические пустоты двух типов — октаэдрические и тетраэдрические, которые образованы шестью и четырьмя касающимися шарами соответственно. Пустоты могут быть заняты атомами, подходящими по размеру, причем в тетраэдрической и октаэдрической пустотах могут разместиться атомы с радиусом, составляющим ~25 и 40% (соответственно) радиуса атома, образующего упаковку.

7.3. Структурные типы

Сколько известно кристаллических структур — это не поддается оценке, так как базы структурных данных содержат более миллиона записей. Однако на основе данных по кристаллическим структурам простых веществ (элементов) и типичных бинарных и тройных неорганических соединений выделены основные структурные типы, которые часто встречаются в неорганической химии.

Структурный тип NaCl (рис. 7.3, *а*) присущ большинству галогенидов щелочных металлов, оксидов многих металлов в степени окисления +2, некоторых халькогенидов, пниктидов и карбидов. В общей сложности свыше 1000 бинарных соединений кристаллизуется в структурном типе NaCl. В кристаллической структуре NaCl атомы хлора занимают вершины и центры граней кубической гранецентрированной ячейки, атомы натрия находятся в центре ячейки и посередине ребер куба. Каждый атом хлора окружен шестью атомами натрия, каждый атом натрия — шестью атомами хлора. В этой структуре реализована КПУ.

Несколько меньшее число соединений кристаллизуется в структурном типе CsCl (рис. 7.3, *б*). Структура типа CsCl характерна для галогенидов и халькогенидов с крупными катионами, а также для интерметаллических соединений. В кристаллической структуре CsCl атомы хлора находятся в вершинах куба, атом цезия — в центре куба; для любого атома КЧ = 8. Элементарная ячейка CsCl построена из равного числа атомов цезия и хлора, атом цезия занимает положение в центре куба (элементарной ячейки) и принадлежит только ему, а атом хлора находится в

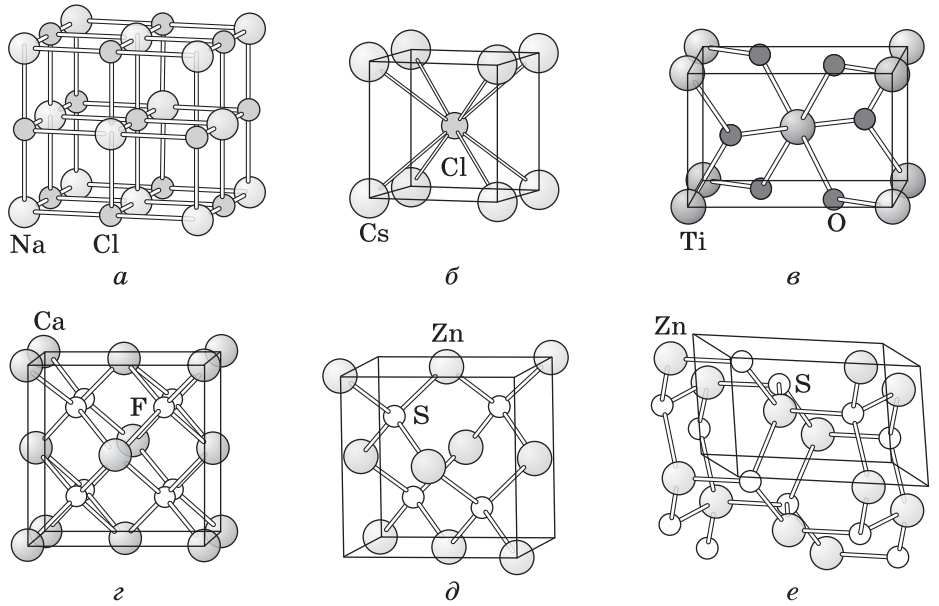


Рис. 7.3. Структурные типы бинарных соединений: NaCl (*а*); CsCl (*б*); рутил TiO_2 (*в*); CaF_2 (*г*); сфалерит ZnS (*д*); вюрцит ZnS (*е*)

общей вершине восьми кубов, поэтому данному кубу принадлежит на $^1/_8$ Cl. Всего у куба восемь вершин, поэтому число атомов хлора, относящихся к данной ячейке: $8 \cdot {}^1/_8 = 1$. Таким образом, в элементарной ячейке CsCl *число формульных единиц* $Z = 1$. Для сравнения: в кристаллической структуре NaCl $Z = 4$.

Большинство диоксидов переходных металлов и многие дифториды кристаллизуются в структурном типе рутила TiO_2 (рис. 7.3, *в*). Эту тетрагональную структуру можно представить как результат упорядоченного заполнения атомами титана половины всех октаэдрических пустот в ГПУ атомов кислорода. Титан окружен шестью атомами кислорода, тогда как у атома кислорода только три ближайших соседа — три атома Ti. Если в состав диоксида или дифторида входит катион большого размера, вместо структуры рутила TiO_2 реализуется структурный тип флюорита CaF_2. В этой кристаллической структуре атомы кальция реализуют КПУ, все тетраэдрические пустоты в которой заняты атомами фтора (рис. 7.3, *г*); у кальция КЧ = 8, у фтора КЧ = 4.

Самый характерный структурный тип сульфидов — сфалерит ZnS: КПУ атомов серы, половину тетраэдрических пустот в которой занимают атомы цинка (рис. 7.3, *д*). У каждого атома цинка реализуется тетраэдрическая координация. Наряду с сульфидами и другими халькогенидами этот структурный тип характерен для многих фосфидов и некоторых галогенидов, например AgI.

Заметим, что у ZnS есть и другая полиморфная модификация — вюрцит. В отличие от сфалерита вюрцит построен на основе ГПУ атомов серы, половину пустот в которой занимают атомы цинка (рис. 7.3, *е*).

По сравнению с бинарными у тройных соединений резко увеличивается разнообразие структурных типов, среди которых два характерны для сотен веществ. Наиболее распространен структурный тип перовскита $CaTiO_3$. В структуре перовскита кристаллизуются сотни тройных оксидов, а также некоторые фториды, хлориды, сульфиды, нитриды и гидриды. В идеальной кубической структуре ABX_3 перовскита в вершинах куба находятся небольшие катионы B, посередине ребер — анионы X, а в центре куба — катионы переходного металла A (рис. 7.4, *а*). Катионы B окружены шестью анионами X, образующими правильный октаэдр, а катионы A — 12 анионами X, формирующими кубооктаэдр. В большинстве перовскитов роль аниона выполняет кислород, и для компенсации зарядов трех кислородов катионы A и B должны иметь сумму степеней окисления +6, что приводит к тому, что структура перовскита реализуется у очень многих тройных соединений, например $NaNbO_3$, $BaTiO_3$ и $LaCrO_3$. Кристаллическую структуру перовскита часто представляют в полиэдрическом исполнении (рис. 7.4, *б*): октаэдры BX_6, объединенные всеми вершинами, образуют кубооктаэдрические пустоты, занятые катионами A. В перовскитах очень важно соблюдение относительных размеров катионов A и B. Например, $CaTiO_3$ имеет структуру перовскита, но $MgTiO_3$ кристаллизуется в структурном типе ильменита, где у Mg^{2+} координационное число меньше.

У тройных соединений структурный тип шпинели (название по минералу $MgAl_2O_4$) — второй по распространенности. В кристаллической структуре шпинели атомы кислорода реали-

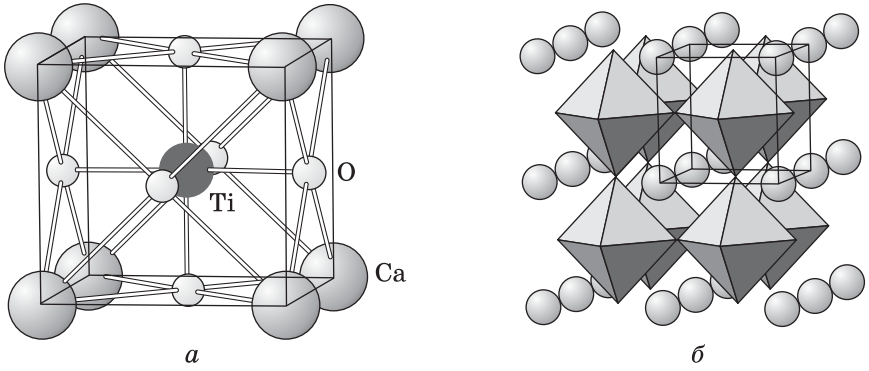


Рис. 7.4. Кристаллическая структура перовскита $CaTiO_3$. Элементарная ячейка (*а*); показано соединение полиэдров TiO_6 (*б*)

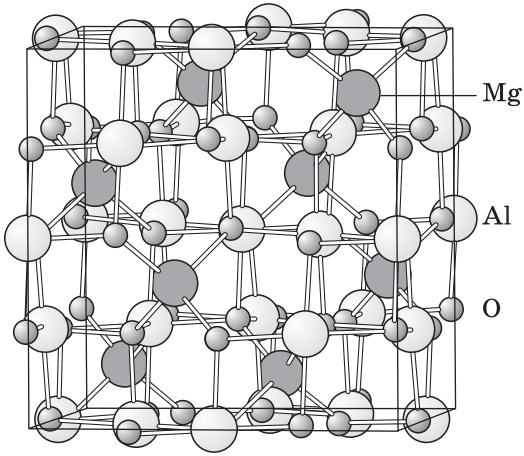


Рис. 7.5. Кристаллическая структура шпинели $MgAl_2O_4$

зуют КПУ, в которой все октаэдрические и $^1/_8$ тетраэдрических пустот заселены небольшими по размеру катионами (рис. 7.5). Различают нормальную шпинель и обращенную. В нормальной шпинели катионы разной химической природы и с разной степенью окисления распределены по позициям разного типа, например в $ZnAl_2O_4$ катионы Zn^{2+} заселяют тетраэдрические пустоты, катионы Al^{3+} — октаэдрические. Пример обращенной шпинели — $CoFe_2O_4$, где половина катионов Fe^{3+} заселяет тетраэдрические пустоты, а остальные катионы Fe^{3+} и катионы Co^{2+} находятся в октаэдрических пустотах. Структурный тип шпинели также характерен для сложных сульфидов и селенидов, причем с увеличением размера аниона возможно вхождение в структуру шпинели крупных катионов, например Sn^{4+}.

7.4. Дефекты и нестехиометрия

Кристаллические структуры очень многих твердых тел имеют отклонения от идеальности, что выражается, например, в неполной заселенности атомами некоторых позиций, заселении одинаковых позиций атомами разной химической природы, расположении атома вне кристаллографических позиций и другими ошибками в упаковке. В результате возникает дефектность кристаллической структуры, которая иногда приводит к отклонению от идеального состава вещества, т. е. к нестехиометрии.

Различают точечные и протяженные дефекты. Самые распространенные точечные дефекты — дефекты Шоттки и Френкеля. *Дефект Френкеля* — это вакансия, которая образовалась вслед-

ствие выхода атома в междоузлие (рис. 7.6, *а*). Многие соединения, имеющие кристаллическую структуру типа сфалерита и вюрцита, содержат дефекты Френкеля. *Дефект Шоттки* возникает, когда в объеме кристалла формируются вакансии в результате выхода одного или более атомов на поверхность (рис. 7.6, *б*). Такие дефекты характерны, например, для NaCl. В интерметаллических соединениях и ковалентных фазах с малой полярностью связи встречаются *перестановочные дефекты* — результат обмена атомами разной природы в соседних позициях (рис. 7.6, *в*).

Особые точечные дефекты связаны с некомпенсированным отсутствием атома или, наоборот, вхождением лишнего (примесного) атома в кристаллическую структуру. Например, нагревание NaCl в парах натрия приводит к образованию дефектной структуры, в которой часть позиций хлора занята электронами. Из-за этого белое вещество приобретает светло-голубой оттенок. Эти точечные дефекты называют *центрами окраски* (рис. 7.6, *г*).

Протяженные дефекты обусловлены систематическим сдвигом атомов из своих кристаллографических положений или дефектом упаковки. В первом случае между упорядоченными участками кристалла находятся тонкие слои, имеющие либо дефицит

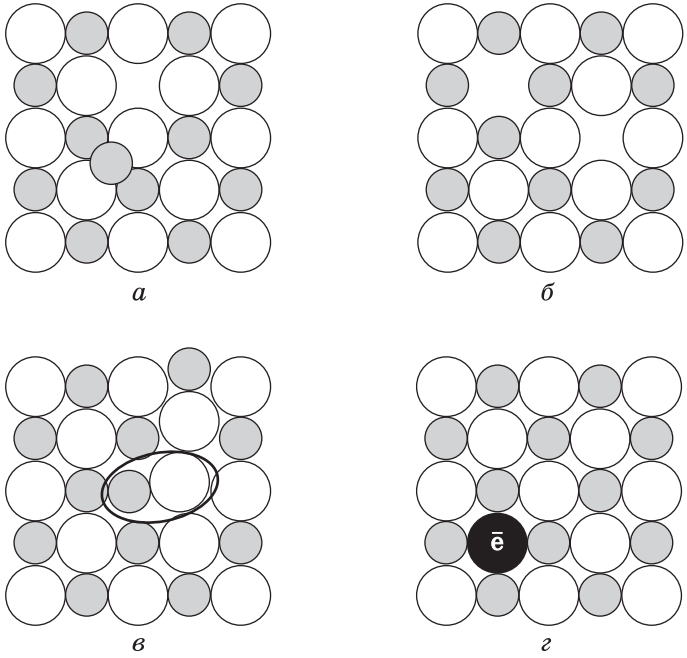


Рис. 7.6. Дефекты кристаллической структуры: дефект Френкеля (*а*); дефект Шоттки (*б*); перестановочный дефект (*в*); центр окраски (*г*)

атомов одного типа, либо систематическую перестановку атомов разной природы. Во втором — нарушается чередование слоев в кристаллической структуре. Например, если в КПУ последовательность слоев ABCABC нарушится в одной области кристалла, возникнет планарный дефект упаковки.

У соединения с дефектами кристаллической структуры может быть нестехиометрический состав. Например, оксид VO_2 сохраняет структуру рутила в диапазоне составов $VO_{1,9}$–VO_2; состав такой фазы записывают формулой VO_{2-x}, где $0 \leqslant x \leqslant 0{,}1$, отображающей переменный состав этого вещества. Диапазон составов существования фазы переменного состава называется *областью гомогенности*. Размеры области гомогенности зависят от химической природы соединений. В твердых телах ионной природы, таких как NaCl, область гомогенности составляет десятые или сотые доли атомного процента. Напротив, в ковалентных соединениях малой полярности, а также в интерметаллических фазах область гомогенности может быть очень протяженной. Так, латунь $Cu_{1-x}Zn_x$ существует в области составов $0 \leqslant x \leqslant 0{,}38$. Образование такой протяженной области гомогенности объясняется легкостью замещения атома меди в кристаллической структуре меди на атом цинка, который имеет близкий радиус. Интересно, что монооксид железа, для которого обычно используется формула FeO, существует только при дефиците железа, область его гомогенности соответствует формуле $Fe_{1-x}O$ для $0{,}89 \leqslant x \leqslant 0{,}96$.

7.5. Зонная структура твердого тела

Электронное строение твердых тел можно описать, используя зонную модель, которая хорошо работает при интерпретации свойств твердых веществ, таких как электропроводность, теплопроводность, магнитная восприимчивость.

В химии твердого тела идея молекулярного строения не приемлема. Тем не менее модель образования химической связи, принятая в ММО, может быть перенесена на твердое тело, если орбитали объединить в зоны. Рассмотрим простейшую модель твердого тела — цепочку из атомов водорода. Для начала ограничимся взаимодействием трех атомов. Перекрывание атомных 1*s*-орбиталей трех атомов водорода приведет, согласно теории МО-ЛКАО, к образованию трех МО. Наиболее выгодна МО, возникшая в результате перекрывания атомных орбиталей с одинаковым знаком угловой части волновой функции, — это связывающая орбиталь σ. Следующая по энергии орбиталь, сочетающая конструктивное и деструктивное взаимодействия, — несвязывающая орбиталь σ_n, энергия которой примерно равна энергии атом-

ной орбитали. Наконец, самую большую энергию имеет МО, образовавшаяся в результате деструктивного перекрывания трех АО; это разрыхляющая орбиталь σ^* (рис. 7.7, *а*). Увеличим атомную цепочку, добавив четвертый атом водорода, — получим четыре МО. Как видно из рис. 7.7, *б*, перекрывание атомных орбиталей приведет к образованию одной МО полностью связывающей и одной МО полностью разрыхляющей. Две другие МО имеют области связывания и разрыхления, но ни для одной из этих МО вклады этих двух эффектов не равны, т. е. эти МО нельзя назвать несвязывающими. Любое увеличение числа атомов приведет к ситуации, когда при наличии самой низкой по энергии полностью связывающей МО и наивысшей по энергии полностью разрыхляющей МО возникнет все большее число орбиталей с промежуточной энергией. Цепочке из N атомов соответствуют N орбиталей, из которых $N - 2$ орбиталей имели бы промежуточное положение по энергии (рис. 7.7, *в*). Для бесконечного числа атомов возникнет бесконечное число орбиталей, для которых невозможно установить дискретные значения энергии; все орбитали объединены в энергетическую зону, причем с увеличением энергии связывающий характер взаимодействий сменяется разрыхляющим.

Зона, образованная из *s*-орбиталей, называется *s*-зоной. Рассмотрим цепочку из атомов лития, где перекрываются не только 2*s*-, но и 2*p*-орбитали. Аналогично тому, как образуется *s*-зона, в результате перекрывания p_z-орбиталей лития формируется *p*-зо-

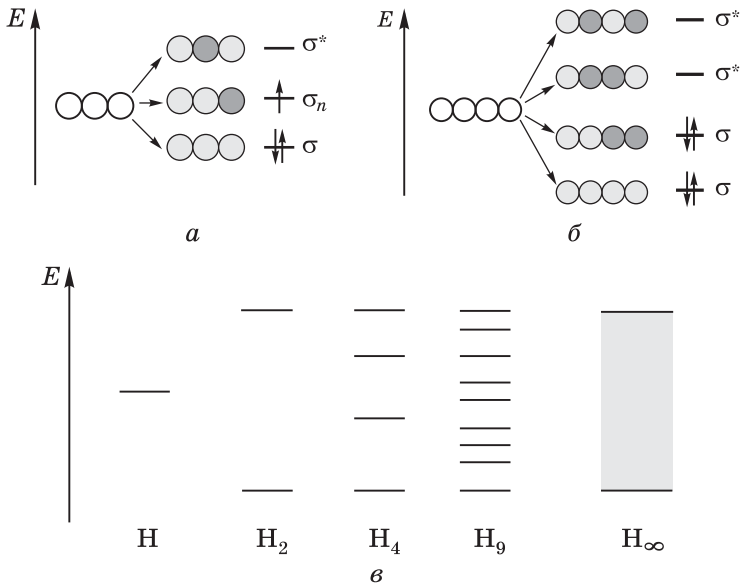


Рис. 7.7. Энергетические диаграммы для молекул H_3 (*а*) и H_4 (*б*) и образование зоны из атомных орбиталей для цепочки атомов водорода (*в*)

на, причем она выше по энергии, поскольку атомные $2p$-орбитали имеют более высокую энергию, чем атомные $2s$-орбитали. У атома лития на $2s$-орбитали находится один электрон, поэтому s-зона окажется заселенной электронами наполовину, тогда как p-зона останется вакантной. Между s- и p-зонами имеется область энергий, недоступная электронам. Эта область называется *запрещенной зоной* (рис. 7.8). Диапазон энергий, соответствующий запрещенной зоне, называется *шириной запрещенной зоны* E_g. Запрещенная зона отделяет лежащую ниже по энергии *валентную зону* от расположенной выше *зоны проводимости*. Максимальная энергия, доступная для электронов в валентной зоне при $T = 0$ К, называется *уровнем Ферми* E_F.

Рассмотрим зонную структуру трехмерного объекта — металлического магния (рис. 7.9). Взаимодействие атомных $3s$-орбиталей приводит к образованию s-зоны, атомные $3p$-орбитали формируют p-зону. Дисперсия энергии велика, и зоны перекрываются. На атомных орбиталях атома магния размещены два электрона, следовательно, в зонной структуре магния число электронов соответствует полному заселению s-зоны. Поскольку зоны перекрываются, уровень Ферми располагается внутри объединенной зоны, что приводит к тому, что при $T > 0$ К электроны могут свободно перемещаться внутри всей зоны, обеспечивая металлическую проводимость. Модель, рассматривающая свободное перемещение электронов в пределах зоны, называется *моделью электронного газа*. Поскольку в ГПУ-решетке число электронов много меньше необходимого для обеспечения парных взаимодействий между атомами магния, считается, что электронный газ обеспечивает так называемую *металлическую связь*. Зонная структура обусловле-

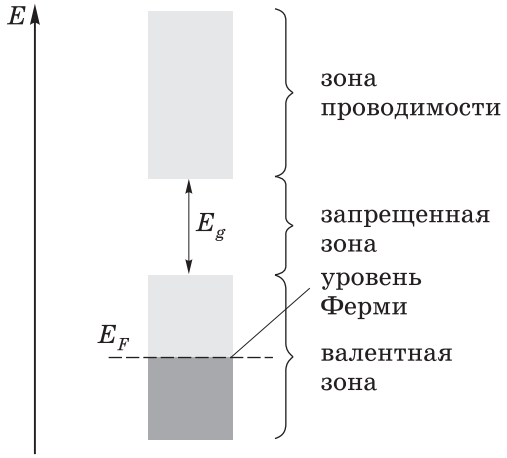


Рис. 7.8. Модель зонной структуры для цепочки атомов лития

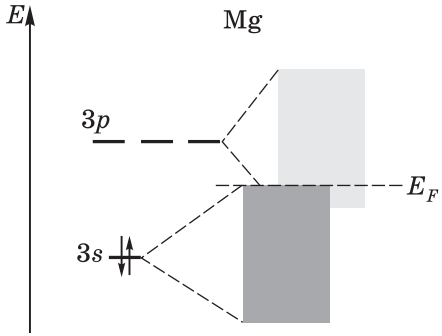


Рис. 7.9. Зонная структура магния

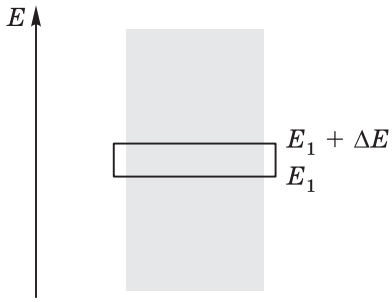


Рис. 7.10. К определению плотности состояний

на перекрыванием атомных орбиталей. Поэтому металлическая связь — особый (частный) случай многоцентровой ковалентной связи, и основное отличие металлической связи заключается в ее ненаправленности.

Орбитали неравномерно распределены по энергии. В середине энергетического диапазона каждой зоны число состояний существенно больше, чем на краях. Эту неравномерность оценивают *плотностью состояний*, которую определяют как число энергетических уровней в множестве энергий диапазона $E + \Delta E$ (рис. 7.10).

7.6. Металлы, полупроводники и диэлектрики

Взаимное расположение энергетических зон и их заселенность электронами определяют свойства твердых тел. На рис. 7.11 приведены схемы зонного строения в виде энергетических диаграмм плотности состояний для твердых тел разной природы — металлов, полупроводников и изоляторов. Для металлов характерно наличие частично заполненной валентной зоны (рис. 7.11, *а*) или частично заполненной зоны проводимости, где могут свободно перемещаться носители заряда — электроны или дырки. Единственное препятствие для носителей заряда — тепловое колебание атомов, усиливающееся с увеличением температуры. Поэтому электропроводность металлов уменьшается с увеличением температуры. Удельное электрическое сопротивление типичных металлов представлено в табл. 7.2.

Полупроводники и диэлектрики характеризуются полностью заселенной валентной зоной и вакантной зоной проводимости. У полупроводников зона проводимости доступна для электро-

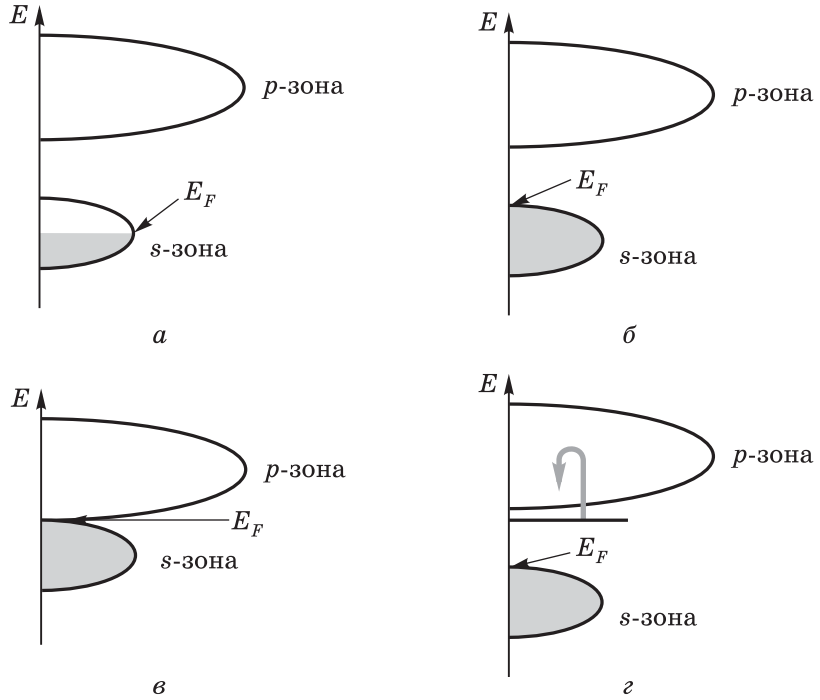


Рис. 7.11. Диаграммы плотности состояний для металла (*а*), полупроводника (*б*), вырожденного полупроводника (*в*), несобственного полупроводника с донорным уровнем (*г*)

нов при их термической активации (рис. 7.11, *б*). Концентрация электронов, переходящих из валентной зоны в зону проводимости, невелика, но количество электронов возрастает с температурой. Поэтому электропроводность полупроводников, которая на несколько порядков ниже, чем у металлов, с температурой увеличивается (приблизительно экспоненциально). Большая ширина запрещенной зоны диэлектриков не позволяет электронам переходить из валентной зоны в зону проводимости. Ширина запрещенной зоны $E_g = 3{,}5$ эВ принята за примерную границу между полупроводниками и диэлектриками (табл. 7.3). Различие между полупроводником и металлом стирается при нулевой ширине запрещенной зоны (рис. 7.11, *в*); в этом случае говорят о вырождении полупроводника, а его свойства оказываются нетипичными ни для полупроводника, ни для металла.

Наряду с собственными полупроводниками, рассмотренными в предыдущем разделе, существуют примесные полупроводники, у которых имеется примесный уровень, лежащий внутри запрещенной зоны (рис. 7.11, *г*). Если этот уровень заселен электронами, он называется донорным. В таком случае электропроводность

Таблица 7.2. Удельное электрическое сопротивление некоторых металлов

Металл	Сопротивление, 10^8 Ом · м	Металл	Сопротивление, 10^8 Ом · м
Ag	1,6	Fe	9,7
Cu	1,7	Sn	12,8
Au	2,3	Pb	20,6
Al	2,7	U	29
Mg	4,4	Zr	41
W	5,5	Mn	44
Zn	5,9	Ti	55
Co	6,2	La	59
Ni	6,8	Ce	78

Таблица 7.3. Величины запрещенной зоны типичных изоляторов и полупроводников

Типичные изоляторы	E_g, эВ	Типичные полупроводники	E_g, эВ
LiCl	9,5	ZnO	3,4
NaCl	8,5	AlP	3,0
KCl	8,5	CdO	2,3
KBr	7,5	CdTe	1,5
BN (куб.)	6,4	GaAs	1,4
C (алмаз)	6,0	Si	1,1
AlN	5,8	Ge	0,7
KI	5,7	PbTe	0,3

полупроводника определяется возбуждением электронов с донорного уровня в запрещенную зону. Пример полупроводника *n*-типа с донорными уровнями — кремний, легированный мышьяком. Примесный уровень называется акцепторным, если он вакантен; эти полупроводники относят к *p*-типу. В таких полупроводниках электроны при возбуждении переходят из валентной зоны на акцепторный уровень, а электропроводность обеспечивают дырки — носители заряда, возникающие в валентной зоне. Пример полупроводника *p*-типа — кремний, легированный бором.

ЧАСТЬ II

ХИМИЯ НЕПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

8. ВОДОРОД

8.1. Общая характеристика

Уникальность элемента водорода определена его положением в Периодической таблице химических элементов. Атом водорода имеет простейшее строение: вокруг ядра вращается всего один электрон, причем у главного изотопа ^{1}H ядро состоит из одного протона. Атомы водорода устойчивы и широко распространены во Вселенной: они составляют почти 92% всех атомов (доля атомов гелия около 8%, доля всех остальных атомов менее 0,1%). В звездах, в частности в недрах Солнца, происходит термоядерная реакция горения водорода, в результате которой ядра водорода превращаются в ядра гелия:

$$4\,{}^{1}_{1}H \rightarrow {}^{4}_{2}He + 2e^{+} + 2\nu$$

При этом из четырех протонов образуются ядро гелия, два позитрона и два нейтрино. Термоядерный синтез сопровождается выделением огромной энергии, и количество водорода во Вселенной постоянно уменьшается. Солнце обеспечивает Землю необходимой энергией. Возникновение и существование жизни на Земле обязано солнечной энергии.

У водорода семь изотопов, три из которых встречаются в природе. Природные изотопы водорода имеют исторические названия и химические символы: протий H, дейтерий D и тритий T. Ядро протия H состоит из одного протона, масса протия 1 а. е. м. В ядре дейтерия D два нуклона — протон и нейтрон, что увеличивает массу дейтерия вдвое по сравнению с протием; масса дейтерия 2 а. е. м. Поэтому у соединений, содержащих протий и дейтерий, различные физические свойства. Так, тяжелая вода D_2O замерзает при 3,81 °C, ее плотность на 10% больше, чем у обычной воды H_2O.

Тритий T, в ядре которого два нейтрона, — радионуклид с периодом полураспада 12,32 лет. β-Распад трития происходит самопроизвольно и не сопровождается γ-излучением, благодаря чему тритий получил применение в изотопных источниках. В них разность потенциалов между двумя металлическими пластинами, разделенными диэлектриком, создают электроны, выделяющиеся при радиоактивном распаде трития; накапливаясь на одном электроде, электроны обеспечивают ЭДС элемента. Эти гальванические элементы очень долговечны; они нашли применение там, где важна бесперебойная работа маломощных устройств в течение многих лет — в имплантатах, часах и кардиостимуляторах.

В атоме водорода единственный электрон находится на 1*s*-орбитали. По электроотрицательности водород близок к фосфору

и молибдену. В соединениях с типичными неметаллами (галогены, кислород, азот) водород несет частичный положительный заряд, в соединениях с типичными металлами — отрицательный. Общее название бинарных соединений водорода — гидриды, но, как правило, гидридами называют соединения, где у водорода отрицательная степень окисления. Свойства водородных соединений типичных неметаллов обсуждаются в разделах, посвященных химии этих элементов. Элементы-неметаллы, имеющие близкую с водородом электроотрицательность, образуют малоустойчивые водородные соединения, например фосфин PH_3, силан SiH_4.

8.2. Простое вещество

8.2.1. Физические свойства

Молекула водорода H_2 очень прочная: даже при 2000 °C распадается на атомы лишь 0,081% общего числа молекул H_2. Низкая химическая активность молекулярного водорода при комнатной температуре объясняется высокой энергией связи между атомами.

Водород — бесцветный газ без вкуса и запаха, практически нерастворимый в воде и других растворителях. Молекулы водорода настолько малы, что способны диффундировать через многие материалы — резину, стекло, металлы; на этом свойстве основан промышленный метод очистки водорода от других газов. Водород

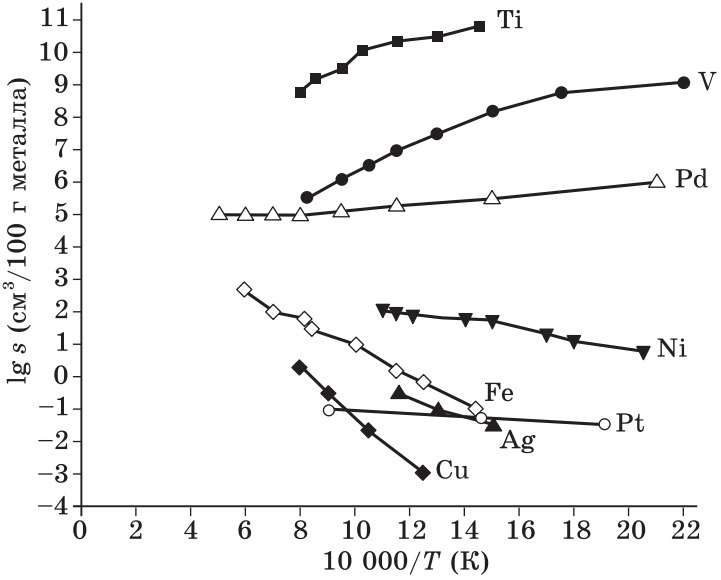


Рис. 8.1. Растворимость водорода в металлах при $p(H_2) = 1$ атм

обратимо растворяется в некоторых металлах, при этом молекулы водорода распадаются на атомы, которые занимют пустоты в кристаллической решетке металла. При нагревании растворимость водорода во многих металлах уменьшается (рис. 8.1). Имеются сведения, что при давлении $1{,}4 \cdot 10^6$ атм и температуре 2600 К водород переходит в металлическое состояние, что фиксируют по резкому уменьшению электрического сопротивления. Практического значения это открытие пока не имеет. Есть предположение, что необычное магнитное поле Юпитера создается турбулентными слоями металлического водорода в его ядре.

8.2.2. Химические свойства

При комнатной температуре молекулярный водород реагирует лишь с фтором; реакции с хлором и бромом протекают при нагревании или при УФ-облучении. При 400 °С водород реагирует с кислородом, при 600 °С воспламеняется на воздухе. В водородно-кислородном пламени (температура 2800 °С) плавятся даже платиновые металлы. При сгорании 1 кг водорода на воздухе выделяется 125 000 кДж теплоты — это примерно в 2,7 раза больше, чем при сгорании 1 кг бензина. Именно поэтому водород используют как эффективное топливо. Водородное топливо экологически безопасно, так как продукт реакции водорода с кислородом — вода.

Взаимодействие водорода с кислородом представляет собой разветвленную цепную реакцию, суммарное уравнение которой знакомо каждому:

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$$

Под действием энергии, поступающей извне, молекула водорода распадается на два атома (свободных радикала), имеющих по одному неспаренному электрону. Радикал $H^\bullet$ атакует молекулу кислорода O_2 — устойчивый бирадикал, в котором два неспаренных электрона расположены на разрыхляющих МО:

$$H^\bullet + O_2 \rightarrow OH^\bullet + {}^\bullet O^\bullet$$

Образующиеся новые активные частицы вступают в дальнейшие превращения, цепная реакция разветвляется, скорость ее быстро растет. Гибель любого свободного радикала происходит в результате столкновений друг с другом или со стенками сосуда.

$${}^\bullet OH + H_2 \rightarrow H_2O + H^\bullet$$

$${}^\bullet O^\bullet + H_2 \rightarrow {}^\bullet OH + H^\bullet$$

$$H^\bullet + \text{стенка} \rightarrow \text{гибель радикала}$$

При тройном столкновении с участием любой частицы M, отводящей избыток энергии, возможно образование малоактивного радикала $HO_2^{\bullet}$; при невысоких температурах и давлениях это приводит в основном к обрыву реакционной цепи.

$$H^{\bullet} + O_2 + M \rightarrow HO_2^{\bullet} + M$$

$$HO_2^{\bullet} + H_2 \rightarrow H_2O_2 + H^{\bullet}$$

Из-за подобных особенностей цепных реакций взаимодействие водорода и кислорода происходит только в определенном диапазоне температур и давлений. Область условий (температура–давление), внутри которой наблюдается воспламенение смеси, называют *полуостровом воспламенения* (рис. 8.2). Вне этой области реакция не идет. Линии, ограничивающие полуостров воспламенения, называют нижним и верхним пределом воспламенения соответственно.

Газофазные реакции водорода с галогенами и многими другими веществами также протекают через образование свободных радикалов.

Водород проявляет восстановительные свойства по отношению к оксидам металлов средней химической активности и малоактивных металлов. Если металл может давать несколько степеней окисления, восстановление оксида протекает ступенчато и этот процесс можно контролировать. Так, восстановление пиролюзита водородом при 500 °C приводит к оксиду MnO, который превращается в металл под действием водорода при существенно более высокой температуре. Взаимодействие водорода с оксидами азота имеет важное значение в системах очистки отходящих газов при производстве азотной кислоты:

$$2NO + 2H_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$$

Окислительные свойства водорода рассмотрены в разд. 8.3.

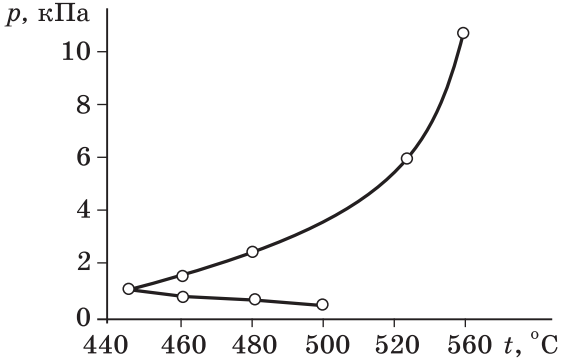


Рис. 8.2. Полуостров воспламенения для реакции водорода с кислородом

Атомарный водород, в отличие от молекулярного, химически более активен. Свободная энергия диссоциации молекулы водорода –432,32 кДж/моль, что соответствует величине стандартного потенциала полуреакции

$$H^+(\text{водн.}) + \bar{e} \rightarrow H(\text{г}) \qquad E^\circ = -2{,}24\ \text{В}$$

Таким образом, атомарный водород способен вытеснить из растворов солей даже металлы средней химической активности.

Повышенную химическую активность проявляет так называемый *водород в момент выделения*, в котором присутствуют молекулы H_2, адсорбированные на поверхности металла, что облегчает электронный перенос. Такой водород получают действием металлов на кислоты или щелочи. Водород в момент выделения уже при комнатной температуре реагирует с растворенным в воде кислородом, восстанавливает соли меди(+2) до металла, а соединения ванадия, хрома и марганца — до степени окисления +2. Водород в момент выделения способен восстанавливать нитрат-ионы до аммиака или солей аммония; реакция протекает в несколько стадий, но ее механизм не исследован. Известно, что при действии металлов на раствор азотной кислоты почти всегда происходит только восстановление нитрат-ионов; при этом могут образоваться оксиды азота, азот, а в предельном случае (при взаимодействии с очень разбавленной HNO_3) — ионы аммония. Полное восстановление нитрат-ионов происходит в щелочной среде:

$$8Al + 5NaOH + 3NaNO_3 + 18H_2O \rightarrow 8Na[Al(OH)_4] + 3NH_3$$

Записывая уравнения таких реакций, важно понимать, что реальным восстановителем здесь выступает водород в момент выделения, что в записи уравнения не отражено.

8.2.3. Получение и применение

Для получения водорода традиционно используют химические методы, основанные на восстановлении воды, а также катионов водорода и гидроксид-ионов. В лабораториях еще и сейчас водород получают взаимодействием цинка с разбавленной серной кислотой в аппарате Киппа. Приводимые во многих учебниках реакции получения водорода действием щелочных металлов или их гидридов на воду, а также взаимодействием алюминия или кремния с щелочью на практике используются редко.

Важным промышленным методом получения водорода служит конверсия угля или природного газа путем обработки их перегретым водяным паром. В настоящее время примерно половину всего производимого водорода получают конверсией метана под давлением на никелевом катализаторе, для чего используют на-

гретый до 800–900 °С водяной пар в смеси с метаном. Другой технологический метод основан на высокотемпературной конверсии метана при нагревании его смеси с водяным паром до 1450 °С — образуется газовая смесь, содержащая 3–4% CO_2, 36–38% CO, 57–59% H_2, 0,2–0,4% CH_4.

При газификации угля над коксом пропускают перегретый водяной пар (800–1300 °С). Образуется газ, состоящий в основном из CO и H_2:

$$C + H_2O \rightleftarrows CO + H_2$$

Дополнительные количества водорода могут быть получены конверсией угарного газа на железо-хромовых, медно-цинковых и медно-хромово-цинковых катализаторах при 300–500 °С:

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2$$

В 2002 г. запатентован усовершенствованный метод конверсии угля. Этот процесс проводят в три этапа. В первом реакторе уголь взаимодействует с перегретым паром (800 °С) в присутствии оксида кальция — углекислый газ связывается в карбонат и равновесие смещается вправо:

$$C + 2H_2O + CaO \rightleftarrows CaCO_3 + 2H_2$$

Во втором реакторе карбонат кальция разлагается на оксид кальция и углекислый газ. Приносимые в реактор током газа мелкие частицы угля окисляются оксидом железа(+3) — образуется FeO и диоксид углерода. В третьем реакторе происходит регенерация оксида железа(+3) путем окисления FeO кислородом воздуха.

Чистый водород, не содержащий примеси угарного газа, получают электролизом воды. Дистиллированная вода плохо проводит электрический ток, поэтому в нее добавляют электролит, например серную кислоту или гидроксид натрия. Стандартный электродный потенциал разложения воды (pH 0) 1,23 В. Однако в реальности электролиз воды проводят при напряжении 1,7–2,2 В. Дополнительное напряжение (перенапряжение) обусловлено сопротивлением раствора при протекании электрохимического процесса. Чистота электролитического водорода более 99,8%. Перспективным является электролиз с применением твердых полимерных электролитов с перфторированной ионообменной мембраной. В настоящее время активно используют портативные генераторы водорода, работа которых основана на электролизе. Скоро можно будет вообще отказаться от водорода в баллонах, которые небезопасны при хранении и перевозке.

В последние годы на основе экспериментов по разложению воды импульсными токами создана установка, которая, имея мно-

го общего с электролитической ячейкой, работает при высоком потенциале и силе тока всего в несколько микроамперов. Мощный импульсный генератор вызывает резонансные колебания молекул воды, приводящие к разрыву связей O—H. Возможно, использование импульсных токов в будущем резко удешевит производство водорода.

8.3. Гидриды

Водородные соединения элементов называют гидридами. Гидриды неметаллов имеют молекулярное строение, а гидриды бериллия и алюминия построены из бесконечных цепей, причем металл в этих полимерах реализует свое обычное координационное число: 4 у Be или 6 у Al. В гидридах щелочных и щелочноземельных металлов связь ионная: это твердые кристаллические вещества, структура которых построена из катионов металла и гидрид-анионов. По размеру гидрид-ион существенно больше атома водорода и близок к фторид-иону. Гидриды щелочных металлов относятся к структурному типу NaCl, в котором кристаллизуются многие галогениды щелочных металлов.

Ионные гидриды легко разлагаются водой, а на влажном воздухе, т. е. в присутствии водяных паров, воспламеняются:

$$NaH + H_2O \rightarrow NaOH + H_2$$

$$2NaH + O_2 \rightarrow 2NaOH$$

В лаборатории ионные гидриды обычно хранят в минеральном масле, подобно щелочным металлам. Перед введением гидрида в реакцию масло удаляют эфиром. Гидриды широко применяются в органическом синтезе для депротонирования слабых OH- и NH-кислот, например спиртов и пиразолов. Другое применение гидридов активных металлов — в качестве осушителей; для этих целей удобнее использовать гидрид кальция, который, как и другие ионные гидриды, получают прямым синтезом из простых веществ.

В качестве восстановителей в синтезе часто используют комплексные гидриды борогидрид (тетрагидридоборат) натрия $NaBH_4$ и алюмогидрид (тетрагидридоалюминат) лития $LiAlH_4$. Борогидрид натрия — бесцветный порошок, хорошо растворимый в воде без разложения, в кислой среде разлагается:

$$2NaBH_4 + H_2SO_4 + 6H_2O \rightarrow 2H_3BO_3 + Na_2SO_4 + 8H_2$$

Ионная кристаллическая решетка борогидрида натрия построена из катионов натрия и тетраэдрических тетрагидридоборат-

анионов. Борогидрид используют как эффективный восстановитель в водных растворах:

$$2AgNO_3 + 2NaBH_4 + 6H_2O \rightarrow 2NaNO_3 + 2H_3BO_3 + 7H_2 + 2Ag$$

$$2GeO_2 + NaBH_4 \rightarrow 2Ge + NaBO_2 + 2H_2O \text{ (в растворе } NH_3)$$

Получают борогидрид натрия действием гидрида натрия на метиловый эфир борной кислоты:

$$B(OCH_3)_3 + 4NaH \xrightarrow{250\ ^\circ C} NaBH_4 + 3NaOCH_3$$

Алюмогидрид лития $LiAlH_4$, в отличие от борогидрида натрия, бурно реагирует с водой, поэтому при использовании его в качестве восстановителя реакцию проводят в диэтиловом эфире. С его помощью карбоновые кислоты и сложные эфиры восстанавливают до спиртов, амиды и нитрилы — до аминов.

Комплексные гидриды используют для получения неустойчивых водородных соединений неметаллов из ковалентных галогенидов:

$$4PCl_3 + 3LiAlH_4 \rightarrow 4PH_3 + 3LiCl + 3AlCl_3$$

Гидриды переходных элементов, например $ZrH_{1,92}$, $TaH_{0,76}$, $TiH_{1,7}$, имеют металлическую решетку, в пустотах которой распределены атомы водорода. Это твердые вещества нестехиометрического состава с металлическим типом связи и металлической проводимостью. При нагревании эти гидриды обратимо выделяют водород.

8.4. Соединения водорода с кислородом

8.4.1. Вода

Вода — прозрачная, легко подвижная жидкость с несколько неприятным вкусом. В тонком слое она кажется бесцветной, хотя в толстом слое имеет голубую окраску, так как поглощает видимый свет в красном диапазоне длин волн (при 698 нм). Молекула воды имеет угловую форму (по Гиллеспи тип AB_2E_2), угол H—O—H равен 104,5°, что близко к тетраэдрическому углу. Наличие двух неподеленных пар и высокая полярность связей способствуют ассоциации: каждая молекула H_2O может образовать четыре водородные связи, которые различаются по энергии. В структуре льда атом кислорода находится в искаженном тетраэдре из четырех атомов водорода, включая две водородные связи. Тетраэдры формируют каркас, в котором имеются пустоты. При плавлении льда тетраэдрический каркас разрушается, но при температуре ниже 4 °C его фрагменты сохраняются, и в пустоты внутри оставшихся фрагментов каркаса попадают

молекулы воды частично разрушенного тетраэдрического каркаса. Это объясняет аномальную плотность воды, которая достигает максимума при 4 °С. Дальнейшее нагревание приводит к полному разрушению тетраэдрического каркаса на более мелкие ассоциаты. В жидкой воде выше 4 °С межмолекулярные взаимодействия обеспечивает лишь одна неподеленная электронная пара кислорода на *p*-орбитали ($1b_1$, рис. 8.3), т. е. в жидкой воде каждая молекула связана лишь с тремя соседними. Водородные связи сохраняются в жидкой воде по всему объему вплоть до температуры кипения. В водяном паре, напротив, в основном присутствуют неассоциированные (одиночные) молекулы H_2O и лишь с небольшим содержанием димеров $(H_2O)_2$.

Из водных растворов многих газов, даже благородных газов, при охлаждении выделяются кристаллические газовые гидраты, например $8Cl_2 \cdot 46H_2O$, в которых молекулы газа занимают пустоты в кристаллической структуре льда. Такие соединения называют *клатратами*. При плавлении они разрушаются. Дно океана хранит большие запасы углеводородов в виде клатратов, в основном клатратов метана.

Молекулы воды могут образовывать прочные водородные связи не только друг с другом, но и с другими частицами в растворе, в первую очередь с ионами. В наибольшей степени гидратации подвержен ион водорода H^+, который в водных растворах всегда

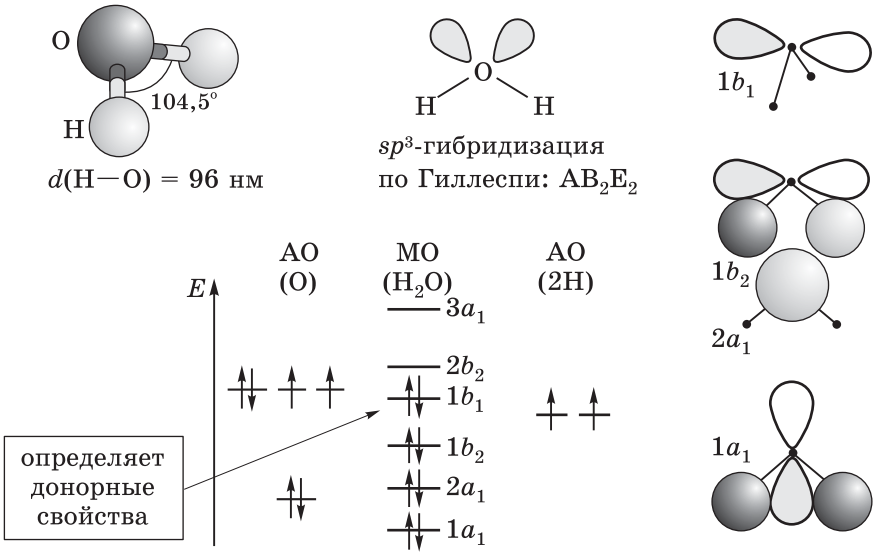


Рис. 8.3. Строение молекулы воды

существует в виде оксония $(H_{2n+1}O_n)^+$; поэтому некоторые кислоты можно выделить из раствора в виде гидратов, содержащих разное количество кристаллизационной воды. Например, дигидрат серной кислоты $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ на самом деле представляет собой гидросульфат оксония $(H_5O_2)^+HSO_4^-$. Вода, входящая в состав кристаллогидратов солей, может быть внутрисферной, т. е. координированной катионом металла, и внешнесферной — связанной водородными связями с анионом или с внутрисферными молекулами воды. Внешнесферные молекулы воды всегда удерживаются слабее, чем внутрисферные.

Вода, благодаря высокой полярности молекул H_2O, служит удобной средой для проведения реакций с участием ионов и полярных молекул. В водной среде также идут реакции окисления, происходящие по свободнорадикальному механизму. Важную роль в устойчивости некоторых солей играет наличие в их составе внешнесферной воды. Например железный купорос $[Fe(H_2O)_6]SO_4 \cdot H_2O$ при хранении легко теряет внешнесферную воду и кристаллы «мутнеют», причем некоторые отщепившиеся молекулы воды остаются на поверхности и участвуют в окислении железа(+2) кислородом воздуха. Это приводит к тому, что при хранении железный купорос не только обезвоживается, но и окисляется с поверхности. Более устойчива соль Мора $(NH_4)_2[Fe(H_2O)_6](SO_4)_2$, в которой вся вода внутрисферная.

Двойственные окислительно-восстановительные свойства воды связаны с возможностью протекания двух процессов: восстановления водорода:

$$H_2O + \bar{e} \rightarrow {}^1/_2H_2 + OH^- \quad E^\circ = -0{,}41\ \text{В (pH 7)}$$

и окисления кислорода:

$$O_2 + 4H^+ + 4\bar{e} \rightarrow 4H_2O \quad E^\circ = 0{,}815\ \text{В (pH 7)}$$

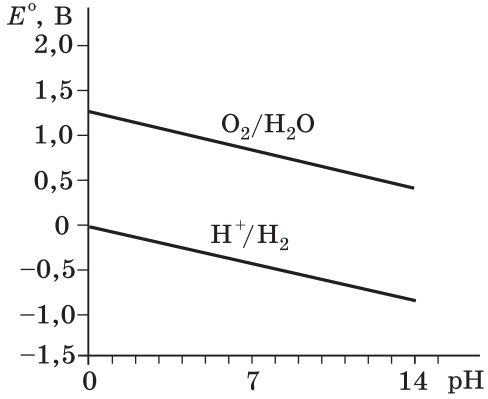


Рис. 8.4. Коридор термодинамической устойчивости воды

Таким образом, в водном растворе не могут длительно существовать как сильные окислители ($E°$(pH 7) > 0,815 В, например MnO_4^-, BiO_3^-), так и восстановители ($E°$(pH 7) < –0,41 В, например Na, Ti^{2+}). Оба потенциала зависят от pH, причем окислительные свойства воды сильнее в кислой среде, а восстановительные — в щелочной (рис. 8.4).

8.4.2. Пероксид водорода

Пероксид водорода H_2O_2 ($t_{пл}$ –0,41 °C, $t_{кип}$ 150,2 °C) — бесцветная вязкая жидкость, неограниченно смешивающаяся с водой. В продажу он поступает в виде 30–50%-х растворов («пергидроль»). Пероксид водорода разлагается даже в разбавленных водных растворах, а в безводном состоянии устойчив только при низкой температуре. С некоторыми веществами пероксид водорода, подобно воде, образует кристаллосольваты ($Na_2CO_3 \cdot 1{,}5H_2O_2$) и клатраты ($CO(NH_2)_2 \cdot H_2O_2$, гидроперит).

В молекуле H_2O_2 две OH-группы связаны пероксидным мостиком H—O—O—H. Пероксидная группировка O—O имеется во всех пероксидных соединениях. Нелинейная форма молекулы обусловлена взаимным отталкиванием между неподеленными парами электронов атомов кислорода и электронами связи O—H.

Каталитический распад пероксида водорода на оксидах и гидроксидах переходных металлов (MnO_2, FeOOH и др.) происходит по свободнорадикальному механизму.

Раствор пероксида водорода имеет кислую реакцию (pH < 7), но кислотные свойства у него слабо выражены. Равновесие диссоциации сильно смещено влево:

$$H_2O_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OOH^- \qquad K = 1{,}78 \cdot 10^{-12}$$

В концентрированных щелочах молекулы H_2O_2 депротонируются, таким образом можно получить гидропероксиды (KOOH) или гидраты пероксидов ($BaO_2 \cdot 8H_2O$).

Атомы кислорода в пероксиде водорода, находясь в промежуточной степени окисления, проявляют окислительно-восстановительную двойственность, хотя для этого вещества наиболее характерны свойства окислителя:

$$PbS + 4H_2O_2 \rightarrow PbSO_4 + 4H_2O$$

Потенциал $E°(H_2O_2/H_2O) = 1{,}77$ В (pH 0) существенно превышает $E°(HO_2^-/OH^-) = 0{,}88$ В (pH 14), что формально доказывает высокую окислительную активность пероксида водорода именно в кислой среде. В то же время переход в щелочную среду часто приводит к заметному уменьшению стандартного потенциала восстановителя. Это благоприятствует протеканию окисления.

$$HI + 3H_2O_2 \xrightarrow{pH\ 0} HIO_3 + 3H_2O \qquad E^\circ(IO_3^-/I^-) = 1{,}1\ В$$

$$NaI + 3H_2O_2 \xrightarrow{pH\ 14} NaIO_3 + 3H_2O \qquad E^\circ(IO_3^-/I^-) = 0{,}3\ В$$

В процессах окисления металлической меди, соединений никеля(+2), хрома(+3) и т. п., происходящих с участием гидропероксид-иона OOH^- через пероксокомплексы, пероксид наиболее активен именно в щелочной среде:

$$2Cr(OH)_3 + 3H_2O_2 + 4NaOH \rightarrow 2Na_2CrO_4 + 8H_2O$$

Это обусловлено еще и кинетическими причинами: отрицательным зарядом гидропероксид-иона, его большей нуклеофильностью.

Подобно пероксиду водорода, сильными окислителями в щелочной среде выступают и соли пероксокислот — персульфаты, перфосфаты, перкарбонаты; некоторые из них используют в качестве отбеливателей тканей.

Восстановительные свойства пероксида водорода наиболее ярко выражены в кислой среде, т. е. в условиях, когда окислитель ($KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$) имеет наиболее высокий окислительный потенциал:

$$2KMnO_4 + 5H_2O_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 5O_2 + 8H_2O$$

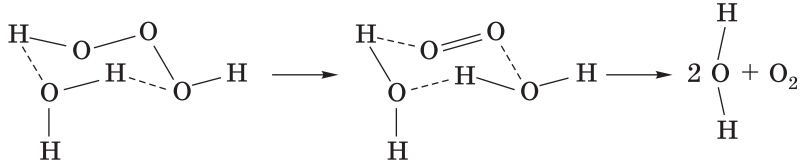
$$2AgNO_3 + H_2O_2 \rightarrow 2Ag + O_2 + 2HNO_3$$

В промышленности пероксид водорода получают гидролизом раствора пероксодисерной кислоты, а также окислением гидроантрахинона кислородом воздуха. Небольшие количества пероксида можно получить подкислением пероксидов.

8.4.3. Другие соединения

Наряду с водой и пероксидом водорода известны еще несколько соединений водорода с кислородом.

В молекуле *триоксидана* H_2O_3 между двумя атомами водорода находится цепочка из трех кислородных атомов: H—O—O—O—H; это вещество, образующееся при окислении пероксида водорода озоном, неустойчиво и охарактеризовано лишь в аргоновой матрице. Молекула триоксидана закручена, как винт с двумя одинаковыми двугранными углами 81,8°. В водном растворе триоксидан распадается с периодом полураспада 20 мс, выделяя синглетный кислород:



В органических растворителях триоксидан разлагается за несколько минут.

Еще одним соединением кислорода с водородом является *гидропероксильный радикал* $^{\bullet}HO_2$ — протонированная форма супероксид аниона:

$$^{\bullet}HO_2 \rightleftarrows H^+ + O_2^- \qquad pK_a = 4{,}8$$

Кислотность неустойчивой частицы $^{\bullet}HO_2$ значительно выше, чем у воды и пероксида водорода. Гидропероксидный радикал выступает в роли окислителя в некоторых биологических процессах, а также в атмосфере, где он образуется при взаимодействии атомов кислорода с гидроксильным радикалом.

9. ЭЛЕМЕНТЫ ПЕРВОЙ ГРУППЫ

9.1. Общая характеристика

Элементы первой группы Периодической системы (табл. 9.1) исторически называют щелочными металлами, поскольку их гидроксиды MOH — едкие щелочи. Последний элемент первой группы — франций — радиоактивен: период полураспада его самого долгоживущего изотопа $^{223}_{87}Fr$ 21,8 мин.

У атомов щелочных металлов в основном состоянии на внешнем уровне один неспаренный *s*-электрон, который при поглощении кванта света в видимой области спектра переходит на вакантную *p*-орбиталь. Это объясняет окрашивание пламени при

Таблица 9.1. Некоторые свойства элементов первой группы

Свойство	Li	Na	K	Rb	Cs
Порядковый номер Z	3	11	19	37	55
Электронная конфигурация атома в основном состоянии	$[He]2s^1$	$[Ne]3s^1$	$[Ar]4s^1$	$[Kr]5s^1$	$[Xe]6s^1$
Металлический радиус $r_{мет}$, нм	0,152	0,186	0,227	0,248	0,265
Ионный радиус $r_{ион}$, нм[a]	0,074	0,102	0,138	0,149	0,170
Радиус гидратированного иона $r_{гидр}$, нм	0,34	0,276	0,232	0,228	0,228
Первый потенциал ионизации I_1, кДж/моль	520,2	495,8	418,8	403,0	375,67
Второй потенциал ионизации I_2, кДж/моль	7298	4562	3052	2633	2234
Электроотрицательность по Полингу χ^P	0,98	0,93	0,82	0,82	0,79
Электроотрицательность по Оллреду–Рохову χ^{AR}	0,97	1,01	0,91	0,89	0,86
Длина волны перехода, приводящего к возникновению окраски пламени λ, нм	610,0 670,8	589,6 589,0	404,0 405,0 766,5 769,9	420,0 422,0 780,0 759,0	455,0 459,0 672,0 697,0
Цвет пламени	Карминово-красный	Желтый	Фиолетовый	Розовато-фиолетовый	Голубовато-фиолетовый

[a] Для КЧ = 6.

внесении солей щелочных металлов. Ион M^+ с восьмиэлектронной оболочкой $(n-1)s^2(n-1)p^6$ не может вызвать окраску пламени. Пламя — это раскаленная плазма, там присутствуют электроны, которые могут связываться с ионами щелочных металлов с образованием атомов, и уже атомы обуславливают характерное окрашивание. В пламени атомы натрия в возбужденном состоянии $1s^22s^22p^63p^1$ мгновенно переходят в основное состояние $1s^22s^22p^63s^1$, испуская кванты света (589,6 и 589,0 нм) — желтая линия спектра испускания, что соответствует переходу электрона с дублета ^3P на синглет ^3S. Интенсивность этих линий настолько велика, что изменение окраски пламени заметно невооруженным глазом. У калия, напротив, этот переход (λ = 404 и 405 нм) имеет настолько низкую эффективность, что существенный вклад в окраску пламени вносит резонансный дублет при 766 и 770 нм.

Атомы элементов первой группы характеризуются сравнительно низким первым и очень высоким вторым потенциалом ионизации, что свидетельствует об устойчивости электронной конфигурации $(n-1)s^2(n-1)p^6$ к отрыву или присоединению электронов.

Радиус атомов щелочных металлов $r_{мет}$ возрастает вниз по группе. Более плавное его увеличение от калия к рубидию и далее к цезию связано с заполнением $3d$- и $4d$-подуровней соответственно, что приводит к уменьшению экранирования ядра и увеличению эффективного заряда.

Ионные радиусы щелочных металлов закономерно возрастают от Li^+ к Cs^+. Размеры гидратированных ионов изменяются в противоположном направлении. Чем меньше радиус иона M^+, тем сильнее он притягивает молекулы воды, что приводит к бóльшему размеру частицы при гидратации. Кристаллогидраты солей легких щелочных металлов, особенно лития, устойчивы. Большинство из них представляют собой тригидраты $LiX \cdot 3H_2O$ ($X = Cl^-$, Br^-, I^-, NO_3^-, ClO_4^-). В структуре твердого тригидрата перхлората лития присутствуют октаэдры $[Li(H_2O)_6]^+$, соединенные в цепи общими противоположными гранями. В насыщенном растворе хлорида лития ($C = 14{,}9$ М) в ближайшем координационном окружении металла находятся три хлорид-иона и три молекулы воды. Устойчивость кристаллогидратов с увеличением радиуса атома щелочного металла последовательно уменьшается. Разная биологическая роль щелочных металлов также, по-видимому, обусловлена размерами гидратированных ионов: имеющие меньший радиус гидратированные ионы калия, рубидия и цезия проходят через клеточную мембрану и накапливаются внутри клетки, а имеющие больший размер ионы натрия и лития остаются в межклеточной жидкости. Ионы лития блокируют активность некоторых ферментов, выступая антагонистами натрия, они ослабляют проведение нервного импульса, тем самым оказывая психотропное действие.

Из элементов первой группы наиболее распространены в природе натрий и калий, которые встречаются только в виде соединений. Самые важные минералы: каменная соль (галит) NaCl, глауберова соль (мирабилит) $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, сильвин KCl, сильвинит $KCl \cdot NaCl$.

Литий — редкий элемент, в природе он встречается в состав силикатов, например сподумен $LiAl[SiO_3]_2$ и лепидолит $KLi_2Al(Al,Si)_3O_{10}(F, OH)_2$. Рубидий и цезий относят к рассеянным элементам; они присутствуют как примесь в некоторых алюмосиликатах, например в лепидолите.

9.2. Химия лития

Химия лития отлична от химии других щелочных металлов. Из-за небольшого радиуса и высокой плотности заряда иона Li^+ свойства соединений лития и магния близки. Близость свойств элементов, расположенных в соседних группах и периодах, называют *диагональным сходством*.

В отличие от других щелочных металлов литий образует устойчивые к нагреванию бинарные соединения: гидрид LiH, нитрид Li_3N. Карбид Li_2C_2 получают взаимодействием лития с ацетиленом, углекислым газом, прокаливанием смеси карбоната лития с углем или по реакции между гидридом лития и графитом. В некоторых соединениях лития связи ковалентные. Метиллитий состоит из молекул $Li_4(CH_3)_4$, причем атомы лития находятся в вершинах тетраэдра, а каждая из четырех метильных групп — над плоскостью, в которой лежат три атома лития. Взаимодействие *s*-орбиталей трех атомов лития и неспаренного электрона атома углерода метильного радикала приводит к четырехцентровой двухэлектронной связи (рис. 9.1).

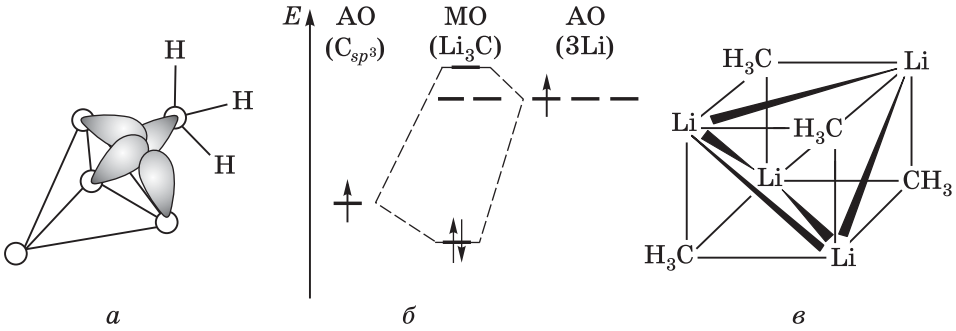


Рис. 9.1. Метиллитий. Строение молекулы (*а*); схема образования связей и диаграмма МО для фрагмента Li_3C (*б*); локализация атомов в пространстве (*в*)

Хотя по химической активности литий уступает остальным щелочным металлам, он занимает первое место в ряду напряжений. Стандартный электродный потенциал пары Li^+/Li имеет самое низкое значение. Чтобы оценить энергию Гиббса реакции

$$M^+(aq) + \bar{e} \rightarrow M(т) + aq$$

следует учитывать вклады трех процессов — атомизации, ионизации и гидратации. Рассмотрим реакцию

$$M^+(г) + H_2(г) \rightarrow M(г) + 2H^+$$

$$\Delta G^\circ = -nF[E^\circ(M^+/M) - E^\circ(H^+/H_2)] = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

От лития к цезию энтропии реакций восстановления изменяются незначительно, основной вклад вносит энтальпийный фактор (рис. 9.2 и 9.3):

$$\Delta H^\circ = \Delta_{ат}H^\circ(M) + I_1(M) + \Delta_{гидр}H^\circ(M^+)$$

Аномально низкое значение стандартного потенциала лития не согласуется с его реальной восстановительной способностью в водном растворе вследствие высокой энергии гидратации иона Li^+.

Некоторые соединения лития, например гидроксид и карбонат, при нагревании разлагаются, что вызвано малым ионным радиусом лития и, как следствие, аномально высокой устойчивостью его оксида. От лития к натрию энергии кристаллической решетки оксидов уменьшаются почти в 2,5 раза (ср. 1170,5 Дж/моль для Na_2O и 2900 кДж/моль для Li_2O), а далее вниз по группе изменяется незначительно, но у карбонатов лития и натрия энергии кристаллических решеток различаются всего на 10%.

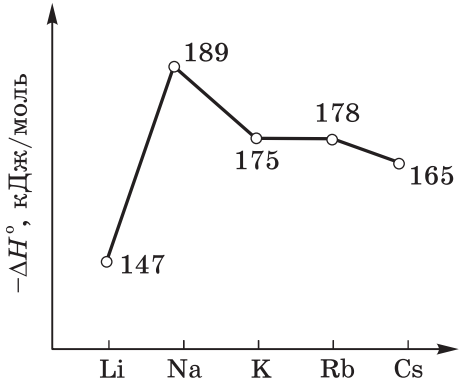


Рис. 9.2. Зависимость ΔH° реакции $M^+(г) + \frac{1}{2}H_2(г) \rightarrow M(г) + H^+$ от природы металла M

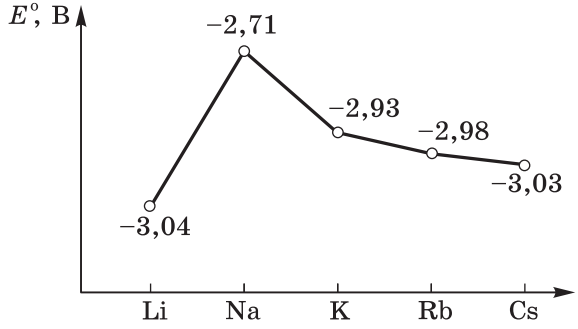


Рис. 9.3. Зависимость $E^{\circ}(M^{+}/M)$ от природы металла M

Несмотря на высокую энергию гидратации иона лития, некоторые соли лития (карбонат, фосфат, фторид) малорастворимы в воде вследствие высокой энергии кристаллической решетки.

9.3. Простые вещества

9.3.1. Получение и применение

Для получения легких щелочных металлов используют электролиз расплавов солей. Сырьем для получения натрия служит галит NaCl, который плавится при 801 °C. При добавлении к галиту хлорида кальция температура плавления смеси уменьшается до температуры эвтектики 505 °C (рис. 9.4). По сравнению с кальцием натрий — более активный металл, но в условиях проведения электролиза реальный потенциал пары Ca^{2+}/Ca при высокой концентрации ионов кальция (добавляют 67% $CaCl_2$) ниже, чем $E^{\circ}(Na^{+}/Na)$. В ходе электролиза все-таки образуется небольшое количество кальция, но его легко отделить, так как он в условиях процесса твердый и не растворяется в расплаве натрия.

Литий получают электролизом хлорида LiCl — продукта переработки сподумена. Электролизу подвергают смесь LiCl–KCl эвтектического состава, так как в системе Li–K в жидкой фазе нет смешиваемости. В одной из промышленных технологий сподумен обрабатывают горячей серной кислотой, а затем ионы лития осаждают сильнощелочным раствором карбоната натрия. Осадок карбоната лития переводят в хлорид соляной кислотой.

Метод получения тяжелых щелочных металлов основан на их высокой летучести. Поток расплавленного хлорида металла вступает в контакт с парами менее летучего металла по принципу

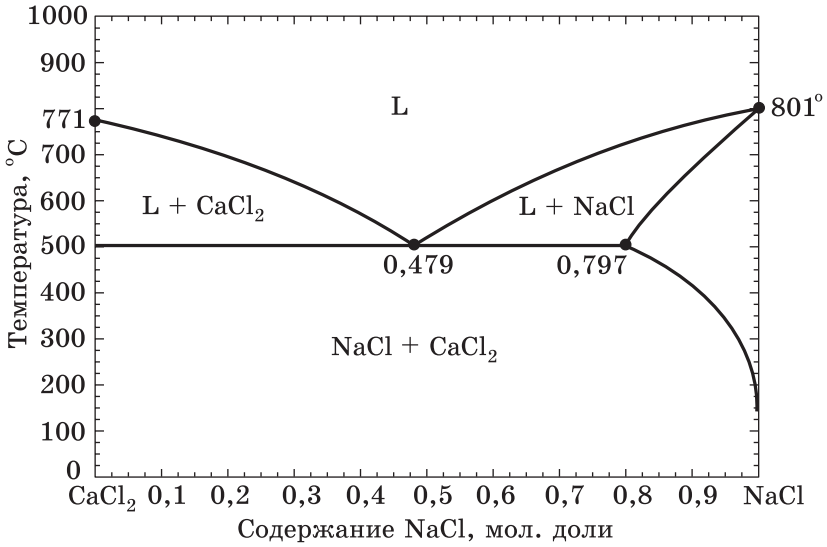


Рис. 9.4. Фазовая диаграмма системы NaCl—$CaCl_2$

противотока. Равновесие смещается в сторону более летучего металла, который затем очищают фракционной перегонкой:

$$KCl + Na \xrightleftharpoons{850\ ^\circ C} NaCl + K\uparrow$$

$$2CsCl + Ca \xrightleftharpoons{750\ ^\circ C} CaCl_2 + 2Cs\uparrow$$

Раньше натрий получали прокаливаем смеси соды с углем в железных ретортах (пары металла собирали в сосуд с керосином):

$$Na_2CO_3 + 2C \rightarrow 2Na\uparrow + 3CO\uparrow$$

Литий добавляют в конструкционные сплавы для придания им прочности и легкости. Жидкий натрий благодаря низкой вязкости используют в системах охлаждения ядерных реакторов.

9.3.2. Физические свойства

Щелочные металлы — легкие, легкоплавкие твердые вещества, настолько мягкие, что легко режутся ножом. Цезий имеет золотисто-желтую окраску, остальные щелочные металлы серебристо-белые. По группе сверху вниз температуры плавления металлов уменьшаются, что объясняется ухудшением эффективности перекрывания *s*-орбиталей по мере увеличения их радиуса из-за экранирования заполненной восьмиэлектронной оболочкой предвнешнего слоя.

В газовой фазе любой щелочной металл существует в основном в виде атомов и небольшого количества двухатомных мо-

Таблица 9.2. Некоторые свойства щелочных металлов

Свойство	Li	Na	K	Rb	Cs
Энтальпия атомизации $\Delta_{ат}H^{\circ}_{298}$, кДж/моль	159,4	107,1	89,2	80,9	76,1
Длина связи в молекуле M_2, нм	0,267	0,308	0,392	0,417	0,465
Энтальпия диссоциации связи М—М в M_2 (298 К), кДж/моль	110	74	55	49	44
Температура плавления $t_{пл}$, °С	180,5	98	63	39	28,5
Температура кипения $t_{кип}$, °С	1342	883	759	686	669
Плотность, г/см^3	0,54	0,97	0,86	1,53	1,90
Стандартная энтальпия гидратации иона M^+ $\Delta_{гидр}H^{\circ}_{298}$, кДж/моль	–521	–406	–322	–301	–277
Стандартный электродный потенциал, В					
$E^{\circ}(M^+/M)$, водн. р-р	–3,04	–2,71	–2,93	–2,98	–3,03
$E^{\circ}(M^+/M)$, расплав	–2,10	–2,43	–2,61	–2,74	–2,91

лекул, доля которых уменьшается с ростом температуры и с увеличением атомной массы металла (табл. 9.2). Пары́ щелочных металлов окрашены: натрия — в пурпурный цвет, калия — в сине-зеленый.

9.3.3. Химические свойства

Все щелочные металлы химически активны, они горят на воздухе, реагируют с галогенами, взаимодействуют с водой. Реакция с водой протекает настолько энергично, что выделяющегося тепла хватает для плавления щелочного металла — любого, кроме лития. Литий реагирует с водой спокойно, остальные — бурно, часто со взрывом:

$$2M + 2H_2O \rightarrow 2MOH + H_2$$

На воздухе поверхность щелочных металлов мгновенно покрывается пленкой, состоящей из кислородных соединений, поэтому их хранят в запаянных ампулах. Допускается непродолжительное хранение лития, натрия и калия под слоем органического растворителя. Диффузия воздуха через слой растворителя вызывает окисление поверхности натрия и калия с образованием пероксидных соединений. Если щелочной металл резать под слоем керосина ножом, можно инициировать реакцию металла с надпероксидом, протекающую с выделением тепла, от чего могут воспламениться пары керосина. Это приведет к взрыву.

Реакция с водородом протекает при нагревании с образованием гидридов MH — солеобразных веществ с ионным типом кристаллической решетки. Согласно уравнению Капустинского, энергии кристаллической решетки гидридов уменьшаются при увеличении радиуса катиона. Поэтому устойчивость гидридов возрастает в ряду KH < NaH < LiH. Гидрид лития плавится без разложения при 688 °C, гидриды натрия и калия разлагаются уже при 350 °C. Это можно использовать для очистки лития от следов натрия и калия.

Нагревание щелочных металлов с серой приводит к смеси сульфида M_2S и полисульфидов M_2S_n. Для получения чистого сульфида натрия Na_2S реакцию проводят в жидком аммиаке.

С азотом легко реагирует лишь литий. Реакция медленно протекает уже при комнатной температуре, для увеличения скорости взаимодействия требуется нагревание до 300 °C. Натрий реагирует с азотом только в электрическом разряде при 0 °C; сначала образуется нитрид Na_3N, который быстро превращается в азид:

$$Na_3N + 4N_2 \rightarrow 3NaN_3$$

Тяжелые щелочные металлы нитридов не образуют. Устойчивость нитридов, как и гидридов, возрастает с уменьшением размера катиона металла. Энергия ионной кристаллической решетки максимальна при кристаллографическом соответствии радиусов катиона и аниона.

На фазовой диаграмме системы Li–C есть несколько бинарных соединений (Li_4C, Li_4C_3, Li_3C и др.), из которых наиболее устойчив карбид Li_2C_2, гидролизующийся с образованием ацетилена. Все щелочные металлы реагируют с графитом, образуя *интеркаляты* — соединения включения, в которых атомы щелочного металла располагаются между слоями структуры графита. Они реагируют с водой с выделением водорода.

Сплавы щелочных (и других) металлов с ртутью называют *амальгамами*. Амальгама натрия — удобный восстановитель при проведении синтеза в водном растворе, так как, в отличие от металла, амальгама спокойно разлагает воду. Обычно амальгаму готовят, постепенно добавляя мелко нарезанный натрий к сухой ртути и осторожно перетирая смесь в ступке. Амальгама натрия находит широкое применение в лабораторной практике в качестве восстановителя. В амальгаме натрия присутствуют различные интерметаллиды, например Na_5Hg_8, Na_3Hg. Амальгамы с содержанием натрия более 2% при комнатной температуре твердые.

Взаимодействие лития и цезия при высоком давлении (150 ГПа) сопровождается образованием интерметаллидов Li_3Cs, Li_5Cs, которые при понижении давления распадаются на исходные

простые вещества. Исходя из значений энергий сродства к электрону лития и цезия, можно предположить, что они представляют собой литилиды цезия, а не цезиды лития, как ранее считалось. Известны и другие интерметаллиды, например Na_2K, плавящийся с разложением при 7 °C.

Щелочные металлы восстанавливают менее активные металлы из галогенидов:

$$ZrBr_4 + 4Na \rightarrow Zr + 4NaBr$$

Реакции щелочных металлов с кислотами протекают очень бурно и не имеют практического значения. Однако при использовании концентрированных кислот поверхность металла покрывается пленкой соли, которая не растворяется в этой безводной среде, что препятствует дальнейшему протеканию реакции.

Щелочные металлы растворяются в жидком NH_3, причем в разбавленных растворах присутствуют сольватированные катионы металла:

$$nNH_3 + M(т) \rightarrow [M(NH_3)_{n-x}]^+ + \bar{e} \cdot xNH_3$$

Полоса поглощения сольватированных электронов в ближней ИК-области (λ = 1500 нм) частично попадает в красную область спектра, что объясняет ярко-синюю окраску этих растворов. Низкая электропроводность растворов щелочных металлов в жидком аммиаке свидетельствует о связывании электронов молекулами аммиака, между которыми существуют устойчивые водородные связи. При увеличении концентрации металла электропроводность раствора сначала медленно уменьшается, а затем резко возрастает, приближаясь к электропроводности металлов; синяя окраска раствора при этом меняется на бронзовую. Уменьшение электропроводности связывают с образованием в растворе ионных пар:

$$[M(NH_3)_{n-x}]^+ + \bar{e} \cdot xNH_3 \rightleftarrows [M(NH_3)_{n-x}]^+ \cdot \bar{e} \cdot xNH_3$$

а ее последующее увеличение — с возникновением спин-спаренных электронных пар:

$$\bar{e} \cdot xNH_3 + \bar{e} \cdot xNH_3 \rightleftarrows (\bar{e} \cdot xNH_3)_2$$

При хранении в растворе аммиака происходит реакция, и окраска постепенно исчезает:

$$Na^+(сольв.) + \bar{e}(сольв.) + NH_3(ж) \rightarrow NaNH_2(сольв.) + {}^1/_2H_2$$

Щелочные металлы образуют ярко окрашенные растворы не только в жидком аммиаке, но и в других донорных растворителях — аминах, простых эфирах (например, тетрагидрофуране). Однако эти растворители, в отличие от NH_3, гораздо хуже сольватируют электроны, поэтому они восстанавливают щелочной металл до алкалид-аниона:

$$M + \bar{e}(сольв.) \rightarrow M^-(сольв.)$$

Эти анионы удалось стабилизировать в твердых *алкалидах* — ионных соединениях с макроциклическими лигандами (криптандами), например $[CsL]^+Cs^-$, часто бронзового цвета. При высокой концентрации криптанда образуются *электриды*, у которых в пустотах катионной подрешетки находятся сольватированные электроны: $[CsL]^+\bar{e}_{сольв}$.

9.4. Соединения с кислородом

При взаимодействии щелочных металлов с кислородом могут образоваться несколько соединений: оксиды, пероксиды и надпероксиды (супероксиды). Все эти соединения ионные. Анионная подрешетка оксидов построена из ионов O^{2-}, пероксидов — из O_2^{2-}, надпероксидов — из O_2^-. Катионы тяжелых щелочных металлов образуют более прочную решетку с анионами, имеющими большой радиус и большой заряд, т. е. с надпероксидами. При уменьшении размера катиона стабильнее оказываются соединения с меньшим зарядом иона (пероксиды), а в случае лития — и с небольшим по размеру оксид-ионом. Таким образом, устойчивость соединений с увеличением размера катиона растет в ряду оксид < пероксид < надпероксид. Так, при сгорании на воздухе литий образует оксид Li_2O, натрий — пероксид Na_2O_2 желтого цвета (содержит ~10% надпероксида), калий, рубидий и цезий — желтые надпероксиды MO_2. Разложение надпероксидов $2MO_2 \rightarrow 2MO + O_2$ происходит при следующих температурах (°C): 100 (NaO_2), 470 (KO_2), 600 (RbO_2) и 900 (CsO_2). Надпероксид лития неизвестен.

Окисление тяжелого щелочного металла в условиях недостатка кислорода приводит к образованию субоксидов, содержание металла в которых больше, чем в оксиде M_2O. Субоксиды имеют кластерное строение, т. е. стабилизированы за счет перекрывания частично заполненных орбиталей металла. Субоксид Cs_7O состоит из соединенных общими гранями октаэдрических кластеров $Cs_{11}O_3$ с внедренными атомами O (рис. 9.5), расстояние Cs–Cs в нем меньше, чем в металлическом цезии.

При взаимодействии концентрированного раствора пероксида водорода с едкими щелочами образуются гидраты гидропероксидов MOOH. При нагревании в вакууме они распадаются с образованием пероксидов и далее оксидов:

$$LiOH + H_2O_2 \xrightarrow[0\,°C]{C_2H_5OH} LiOOH \cdot H_2O \xrightarrow[\text{вакуум}]{250\,°C} Li_2O_2 \xrightarrow{350\,°C} Li_2O + {}^1/_2O_2$$

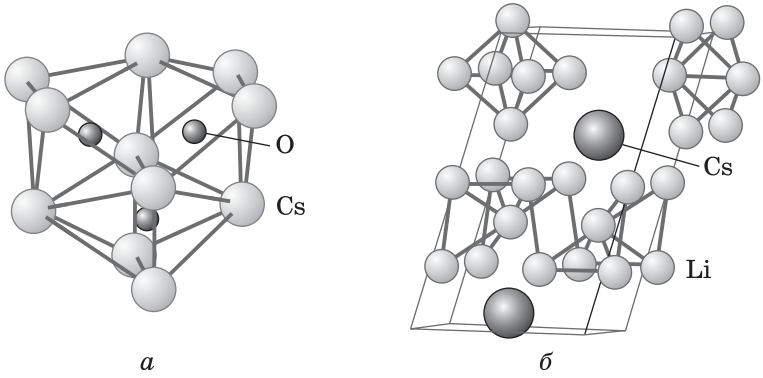


Рис. 9.5. Субоксиды цезия и лития. Кластер $Cs_{11}O_3$ в субоксиде цезия Cs_7O (*а*); модель структуры Li_5Cs (*б*)

Пероксиды и надпероксиды — сильные окислители. Они способны превратить сернистый газ в сульфаты, а оксид азота(+4) — в нитраты:

$$K_2O_2 + SO_2 \rightarrow K_2SO_4$$

$$2KO_2 + 2NO_2 \rightarrow 2KNO_3 + O_2$$

При взаимодействии с галогенами пероксиды выступают восстановителями:

$$K_2O_2 + Br_2 \rightarrow 2KBr + O_2$$

Пероксиды и надпероксиды поглощают углекислый газ; поэтому их используют для регенерации кислорода в замкнутых помещениях.

$$4KO_2 + 2CO_2 \rightarrow 2K_2CO_3 + 3O_2$$

Если реакцию проводить при 0 °C в абсолютном этаноле, образуется пероксокарбонат:

$$2KO_2 + 2CO_2 \rightarrow K_2C_2O_6 + O_2$$

Это белый порошок, при нагревании разлагающийся на карбонат, углекислый газ и кислород.

Реакция гидролиза пероксидов и надпероксидов также происходит по-разному в зависимости от температуры: при охлаждении образуется щелочь и пероксид водорода:

$$M_2O_2 + 2H_2O \rightarrow 2MOH + H_2O_2$$

При нагревании — щелочь, пероксид водорода и кислород:

$$2MO_2 + 2H_2O \xrightarrow{t} 2MOH + H_2O_2 + O_2$$

Озониды MO_3 — это твердые солеобразные оранжево-красные кристаллические вещества, содержащие ион O_3^-. Их получают

действием на пероксид или гидроксид щелочного металла смесью озона с кислородом:

$$4NaOH + 2O_3 \rightarrow 2NaO_3 + 2H_2O + O_2$$

Образующаяся вода поглощается избытком щелочи. Из полученной смеси озонид экстрагируют жидким аммиаком.

Вода разлагает озониды:

$$4MO_3 + 2H_2O \rightarrow 4MOH + 5O_2\uparrow$$

Реакция идет через образование радикалов $^{\bullet}OH$.

Оксиды M_2O получают взаимодействием щелочного металла с нитратом или гидроксидом:

$$10K + 2KNO_3 \rightarrow 6K_2O + N_2$$

$$2Na + 2NaOH \rightarrow 4Na_2O + H_2$$

Однако в лаборатории редко прибегают к синтезу оксидов M_2O, так как большого практического значения они не имеют. Для тяжелых щелочных металлов самая устойчивая форма бинарного соединения с кислородом — надпероксиды; они образуются при сильном нагревании оксидов в инертной атмосфере:

$$2Cs_2O \rightarrow CsO_2 + 3Cs$$

9.5. Гидроксиды

Гидроксиды элементов первой группы — бесцветные гигроскопичные вещества, легко расплывающиеся на воздухе и постепенно превращающиеся в карбонаты. Гидроксиды щелочных металлов растворимы в воде и в спирте (растворимость заметно возрастает от LiOH к CsOH). Растворение гидроксидов в воде сопровождается выделением большого количества тепла из-за высокой энергии гидратации. Все едкие щелочи образуют устойчивые гидраты, некоторые из них выделены в твердом виде.

Наибольшее практическое значение имеет гидроксид натрия (едкий натр, каустическая сода). Для получения чистой щелочи нашел применение электролитический метод — электролиз раствора хлорида натрия с инертным анодом, ртутным катодом и диафрагмой, разделяющей прикатодное и прианодное пространства. Ионы Na^+ восстанавливаются на катоде, при этом натрий связывается в амальгаму, которую обрабатывают водой. Так получают раствор гидроксида натрия, его упаривают, а далее для обезвоживания и удаления гидратной воды выдерживают несколько часов при высокой температуре, а затем гранулируют, выливая расплав тонкой струей на железные листы.

В лаборатории небольшое количество щелочи можно получить при каустификации соды кипячением раствора карбоната натрия с известью; этот способ был известен в Древнем Египте и не так давно все еще широко использовался в промышленности:

$$Ca(OH)_2 + Na_2CO_3 \rightleftarrows CaCO_3 + 2NaOH$$

В этом равновесии участвуют два малорастворимых вещества — гидроксид кальция (известь) и карбонат кальция.

Для расчета максимальной концентрации раствора щелочи, который можно получить методом каустификации раствора карбоната натрия с концентрацией C (моль/л), введем параметр x — долю превращения соды в щелочь, после чего запишем условие равновесия:

$$\frac{ПР(CaCO_3)}{[CO_3^{2-}]} = \frac{ПР(Ca(OH)_2)}{[OH^-]^2 \cdot [CO_3^{2-}]} = (1-x)C$$

$$[OH^-] = 2Cx, \text{ т. е. } \frac{ПР(CaCO_3)}{(1-x)C} = \frac{ПР(Ca(OH)_2)}{2Cx}$$

Расчетом можно найти концентрацию раствора щелочи без учета испарения воды. На практике твердый NaOH выделяют путем концентрирования раствора.

9.6. Соли и комплексные соединения щелочных металлов

Растворимость ионных веществ в воде зависит от двух противоположных процессов — разрушения кристаллической решетки и гидратации ионов. Энергия кристаллической решетки ионного кристалла обратно пропорциональна произведению радиусов ионов, а изменение энтальпии гидратации — сумме обратных радиусов катиона и аниона. Соль имеет низкую растворимость, если энтальпия гидратации соли (по модулю) меньше или равна энергии кристаллической решетки, которая максимальна при близких ионных радиусах катиона и аниона.

Соли щелочных металлов представляют собой ионные кристаллические вещества, в большинстве своем хорошо растворимые в воде. Исключение — соли лития с небольшими анионами (LiF и другие) и соли тяжелых щелочных металлов с крупными анионами ($CsClO_4$, $K_2[PtCl_6]$; также другие, в которых катион и анион соответствуют друг другу по размеру).

Галогениды щелочных металлов образуют бесцветные тугоплавкие кристаллы. Почти все они при комнатной температуре

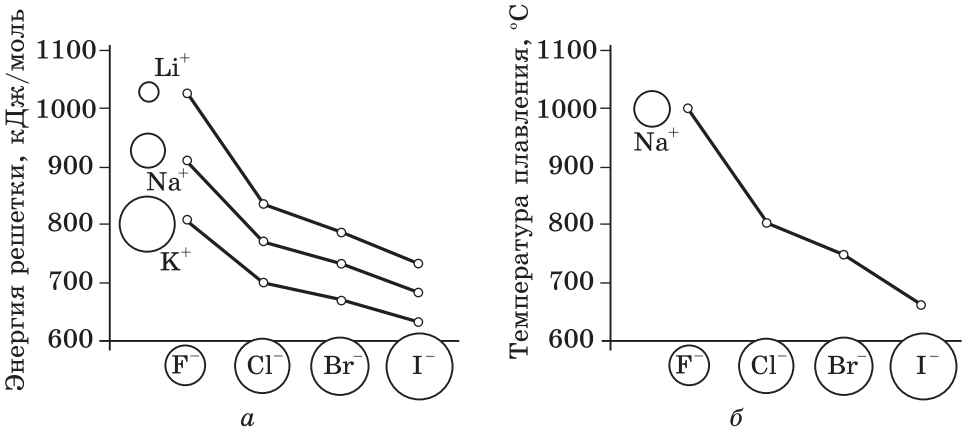


Рис. 9.6. Галогениды щелочных металлов: энергии кристаллической решетки (*а*); температуры плавления галогенидов натрия (*б*)

имеют структуру NaCl, лишь галогениды цезия CsX (X = Cl, Br, I) кристаллизуются в кубической объемноцентрированной решетке. У галогенидов щелочных металлов обнаружены полиморфные переходы между двумя структурными типами при изменении температуры и давления: хлорид цезия при нагревании до 445 °С приобретает структуру NaCl, а хлорид рубидия при высоком давлении — структуру CsCl.

Температура плавления галогенидов щелочных металлов коррелирует с энергией кристаллической решетки (рис. 9.6), которая возрастает с уменьшением размера катиона: самую большую энергию решетки имеют фториды, а наименьшую — иодиды.

Сульфаты, фосфаты, карбонаты и силикаты щелочных металлов (за исключением карбоната лития) плавятся без разложения. Термическая устойчивость нитратов возрастает с ростом ионного радиуса щелочного металла. Важное практическое значение имеет карбонат натрия — сода, которая служит сырьем в производстве стекла, а также используется для умягчения воды и в качестве щелочного реагента.

Первый промышленный способ производства соды разработан в 1791 г. Н. Лебланом. Он заключался в прокаливании при температуре 1000 °С обезвоженного мирабилита с углем и известняком, взятыми в избытке:

$$Na_2SO_4 + 4C + CaCO_3 \rightarrow 4CO\uparrow + Na_2CO_3 + CaS$$

Твердый продукт спекания обрабатывают горячей водой — сода переходит в раствор, а сульфид кальция связывается с известью (она образуется при разложении части известняка), превращаясь в нерастворимый твердый остаток.

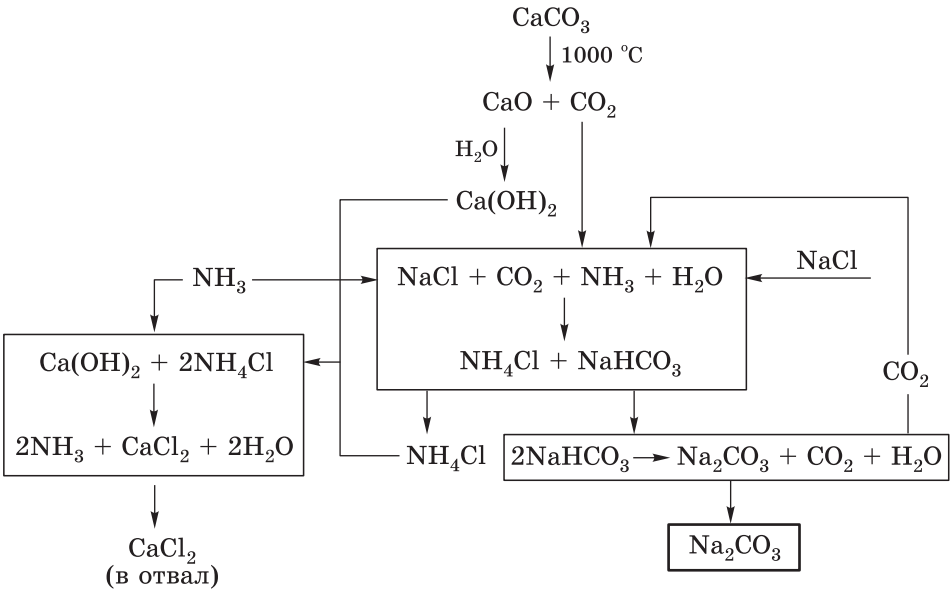


Рис. 9.7. Схема производства соды по методу Сольве

В 1861 г. бельгийский инженер Э. Сольве получил патент на технологию производства соды аммиачным способом, который быстро вытеснил сульфатный способ Леблана. Метод Сольве основан на низкой растворимости гидрокарбоната натрия в концентрированных солевых растворах. При последовательном насыщении аммиаком и углекислым газом концентрированного водного раствора поваренной соли происходит обратимая реакция:

$$NaCl + H_2O + CO_2 + NH_3 \rightleftarrows NaHCO_3 + NH_4Cl$$

По мере того как гидрокарбонат натрия (питьевая или пищевая сода) выпадает в осадок и его отделяют фильтрованием, равновесие смещается вправо. Реакция протекает с выделением тепла, которое отводят, чтобы не допустить смещения равновесия влево. Затем питьевую соду кальцинируют — нагревают до 140 °C:

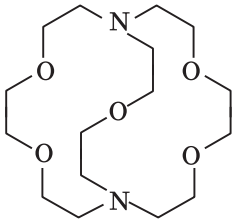
$$2NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$$

Циклическая схема процесса (рис. 9.7) предполагает возвращение в процесс аммиака. Его выделяют действием извести на фильтрат после отделения осадка гидрокарбоната натрия. Как источник углекислого газа используют дешевый известняк. Таким образом, единственным отходом содового производства является хлорид кальция, который идет в отвал. В наше время хлорид кальция нашел применение как средство для борьбы с гололедом.

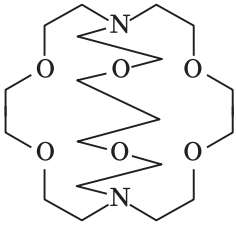
Для получения гидрокарбонатов других щелочных металлов способ Сольве не годится, поскольку гидрокарбонат лития не-

устойчив, а гидрокарбонаты калия, рубидия и цезия имеют высокую растворимость в воде и в условиях процесса Сольве не выпадают в осадок. Карбонат калия K_2CO_3 (поташ) получают как побочный продукт переработки нефелиновых руд на глинозем.

Комплексные соединения всех щелочных металлов малоустойчивы, причем устойчивость уменьшается с увеличением ионного радиуса щелочного металла; наиболее прочные кристаллогидраты образуют соли лития — иона с наименьшим радиусом. Жесткость электронной оболочки обуславливает высокое сродство щелочных металлов к жестким основаниям — фтору и кислороду, аммиакаты щелочных металлов в водных растворах неизвестны. Важную роль играют комплексы с макроциклическими лигандами, для устойчивости которых существенное значение имеет соответствие размеров катиона и полости, предоставляемой лигандом. Так, циклический полиэфир 18-краун-6 образует устойчивые комплексы с ионами калия, а меньший по размеру 12-краун-4 лучше связывает ионы натрия. Комплексы щелочных металлов с краун-эфирами благодаря метиленовым группам в лиганде проявляют высокое сродство к органическим растворителям. Это можно продемонстрировать на опыте: нерастворимый в бензоле перманганат калия быстро переходит в бензольный раствор при добавлении краун-эфира. С помощью краун-эфиров соли щелочных металлов удается перевести в малополярные среды. Еще более устойчивы комплексы щелочных металлов с криптандами (рис. 9.8). Устой-



[2.2.1]-криптанд-2, или 2,2,1-crypt



[2.2.2]-криптанд-3, или 2,2,2-crypt

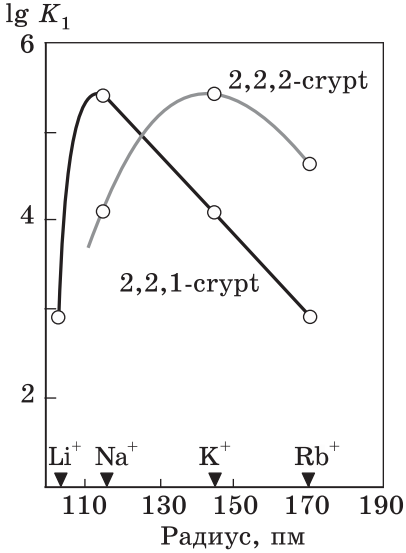


Рис. 9.8. Зависимость логарифма константы устойчивости комплексов щелочных металлов с криптандами от ионного радиуса металла

чивость этих комплексов избирательна по определенному щелочному металлу, радиус которого должен наилучшим образом соответствовать полости криптанда.

При перекристаллизации карбида лития из жидкого аммиака происходит аммонолиз, приводящий к частичному протонированию ацетиленид-иона:

$$2Li_2C_2 + 2NH_3 \xrightarrow{-78\ ^\circ C} [Li(NH_3)_4](HC_2) + LiNH_2$$

Карбид цезия в этих условиях образует сольват $Cs_2C_2 \cdot 7NH_3$. Это говорит о том, что амид лития в жидком аммиаке — более слабое основание, чем амид цезия.

10. ЭЛЕМЕНТЫ ВТОРОЙ ГРУППЫ

10.1. Общая характеристика

Вторую группу Периодической системы формально можно разделить на типические элементы (Be, Mg) и щелочноземельные металлы (Ca, Sr, Ba, Ra). Историческое название щелочноземельных металлов происходит от их гидроксидов, растворы которых — едкие щелочи, и оксидов, напоминающих «земли» — кремнезем SiO_2 и глинозем Al_2O_3, тугоплавкие и не разлагающиеся при прокаливании. Если обратиться к химии элементов второй группы, то объединение в семейство щелочноземельных элементов не вызывает сомнений, отдельно от них надо поставить бериллий, а магний — промежуточный между ними, в чем-то похожий и на бериллий, и на щелочноземельные металлы.

Согласно электронной конфигурации, элементы второй группы имеют по два спаренных валентных электрона (табл. 10.1). Обнаруженные в газовой фазе молекулы M_2 неустойчивы.

Вниз по группе наблюдается увеличение атомного и ионного радиусов и понижение потенциалов ионизации. Общая закономерность оказывается нарушенной на радии Ra, у которого первые два потенциала ионизации выше, чем у бария Ba. Это объясняется эффектом «инертной» $6s^2$-электронной пары, которая экранирована заполненным предпоследним d-подуровнем. Стандартный электродный потенциал пары Ra^{2+}/Ra (–2,916 В) также несколько выше, чем у бария (–2,920 В).

Очень высокий третий потенциал ионизации у элементов второй группы доказывает невозможность отрыва третьего электрона в химических реакциях. Что же касается степени окисления +1 для этих элементов, принципиального «запрета» на такие соединения нет. Так, путем восстановления оксида бериллия бериллием получено соединение бериллия(+1) Be_2O. Однако попытки восстановить галогениды щелочноземельного металла тем же металлом при нагревании в токе водорода привели лишь к образованию смешанных галогенид-гидридов со степенью окисления металла +2:

$$BaCl_2 + Ba + H_2 \rightarrow 2BaHCl$$

Молекулы моногалогенидов MCl зафиксированы в газовой фазе, время их жизни невелико.

Химия типического элемента бериллия заметно отличается от других элементов этой группы (рис. 10.1). Это связано с небольшим ионным радиусом Be^{2+} при сравнительно высоком заряде иона, что приводит к высокой доли ковалентности в соединениях. В образовании ковалентной связи могут быть задействованы только четыре орбитали второго уровня ($2s$, $2p_x$, $2p_y$ и $2p_z$), по-

Таблица 10.1. Некоторые свойства элементов второй группы

Свойство	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Порядковый номер Z	4	12	20	38	56	88
Электронная конфигурация	[He]$2s^2$	[Ne]$3s^2$	[Ar]$4s^2$	[Kr]$5s^2$	[Xe]$6s^2$	[Rn]$7s^2$
Металлический радиус $r_{мет}$, нм[а]	0,112	0,160	0,197	0,215	0,224	–
Ионный радиус $r_{ион}$, нм[б]	0,027	0,072	0,100	0,126	0,142	0,148
Первый потенциал ионизации I_1, кДж/моль	899,5	737,7	589,8	549,5	502,8	509,3
Второй потенциал ионизации I_2, кДж/моль	1757	1451	1145	1064	965,2	979,0
Третий потенциал ионизации I_3, кДж/моль	14 850	7733	4912	4138	3619	3300
Электроотрицательность по Полингу χ^P	1,57	1,31	1,0	0,95	0,89	0,90
Электроотрицательность по Оллреду–Рохову χ^{AR}	1,47	1,23	1,04	0,99	0,97	0,97
Цвет пламени	—	—	Оранжевый	Красный	Желто-зеленый	Пурпурно-красный

[а] Для КЧ = 12.

[б] Для Be^{2+} КЧ = 4, для других ионов M^{2+} КЧ = 6.

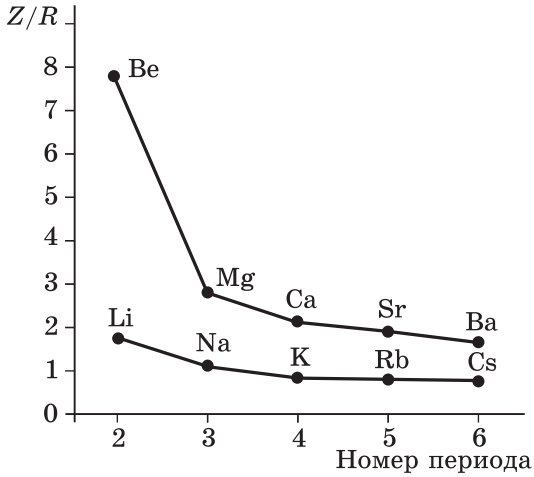


Рис. 10.1. Изменения ионного потенциала элементов первой и второй групп из разных периодов (ср.: Al 5,7 и Be 7,9)

этому бериллий образует не более четырех ковалентных связей. Это проявляется в строении даже самых «ионных» соединений бериллия — оксида BeO и фторида BeF_2. Соединения щелочноземельных металлов — ионные, в них металл реализует высокие координационные числа (КЧ = 6, 8, 10 и даже 12). Магний занимает промежуточное положение, хотя больше тяготеет к кальцию, чем к бериллию.

Соли щелочноземельных металлов вызывают окрашивание пламени в характерные цвета из-за переходов электронов в частицах MCl и MOH, что объясняет небольшое отличие в окраске пламени при внесении в него хлоридов и гидроксидов. Наиболее интенсивную окраску создает присутствующая в пламени молекула CaCl, имеющая две системы полос — в красной (604–636 нм) и оранжевой (581–607 нм) областях.

Из элементов второй группы наиболее распространены в природе магний и кальций, которые встречаются в основном в виде карбонатов: кальцита $CaCO_3$, входящего в состав мела, мрамора и известняка, и доломита $CaCO_3 \cdot MgCO_3$. Сульфат магния содержится в морской воде, сульфат кальция образует залежи гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Стронция и бария в земной коре существенно меньше. Важнейшие их минералы — это целестин $SrSO_4$ и барит $BaSO_4$. Бериллий — редкий элемент; промышленное значение имеют руды, содержащие алюмосиликат берилл $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$. Радиоактивный элемент радий образуется при распаде урана и накапливается в урановых рудах.

Кальций играет важную биологическую роль: ионы кальция участвуют в формировании костной ткани, процессе свертывания крови, передаче нервных импульсов. Ионы магния активируют

многие ферментные системы, входят в состав хлорофилла. Ионы бериллия, стронция и бария токсичны для организма. Токсичность солей бария обусловлена тем, что радиусы ионов Ba^{2+} и K^{+} настолько близки, что они конкурируют в биохимических процессах. Токсичность бериллия связана с его способностью прочно координировать фосфаты, играющие важную роль в процессах накопления энергии в клетке.

10.2. Сходство и различие между бериллием и алюминием

По многим свойствам бериллий гораздо больше тяготеет к алюминию, чем к соседу по группе — магнию; это пример диагонального сходства. В рамках ионной модели сходство бериллия и алюминия объясняют одинаковой поверхностной плотностью заряда ионов Be^{2+} и Al^{3+}. Ее можно охарактеризовать через *ионный потенциал*, т. е. отношение заряда иона к его радиусу (рис. 10.1). Ионные потенциалы бериллия и алюминия примерно равны и близки к 1. Однако эта модель не учитывает высокую долю ковалентности связи в соединениях бериллия.

Диагональное сходство бериллия и алюминия проявляется в следующих свойствах:

- оба металла покрыты пленкой оксида, которая препятствует окислению на воздухе;
- оба металла пассивируются концентрированной азотной кислотой;
- оксиды бериллия и алюминия тугоплавки, нелетучи, не растворяются в растворах кислот и щелочей;
- оба металла реагируют с щелочами с выделением водорода;
- гидроксиды этих металлов амфотерны, хотя у гидроксида бериллия основные свойства выражены сильнее, чем у гидроксида алюминия;
- соли и бериллия, и алюминия сильно подвержены гидролизу;
- безводные галогениды этих элементов склонны к полимеризации, у них высокая льюисова кислотность, они хорошо растворяются в органических растворителях;
- карбиды бериллия Be_2C и алюминия Al_4C_3 при гидролизе образуют метан.

Близость свойств бериллия и алюминия усложняет разделение соединений этих элементов при промышленной переработке берилла. Разработана технология, когда концентрат берилла длительно нагревают с концентрированной серной кислотой:

$$Be_3Al_2[Si_6O_{18}] + 6H_2SO_4 \rightarrow 3BeSO_4 + Al_2(SO_4)_3 + 6SiO_2 + 6H_2O$$

При обработке полученного продукта водой в раствор переходят сульфаты бериллия и алюминия, а оксид кремния выпадает в осадок. Раствор упаривают, добавляют сульфат аммония и охлаждают. Алюминий выделяется в виде двойной соли — алюмоаммонийных квасцов $(NH_4)Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, а сульфат бериллия остается в растворе, из которого его осаждают аммиаком в форме гидроксида. Разделить ионы алюминия и бериллия также можно путем добавления в раствор их солей избытка карбоната аммония: гидроксид алюминия выпадает в осадок, а бериллий остается в растворе в виде карбонатного комплекса. В промышленности перед кислотным вскрытием берилл часто подвергают спеканию с известняком. Это облегчает последующие операции.

Щелочное вскрытие предполагает спекание концентрата руды с содой или поташом:

$$Be_3Al_2[Si_6O_{18}] + 10K_2CO_3 \rightarrow 3K_2BeO_2 + 2KAlO_2 + 6K_2SiO_3 + 10CO_2$$

При обработке горячей водой бериллат полностью гидролизуется, образуя осадок гидроксида, а алюминат остается в растворе.

В промышленности нашло применение также вскрытие берилла спеканием с гексафторосиликатом натрия:

$$Be_3Al_2[Si_6O_{18}] + 6Na_2[SiF_6] \rightarrow$$
$$\rightarrow 3Na_2[BeF_4] + 2Na_3[AlF_6] + 3SiF_4\uparrow + 9SiO_2$$

Разделение основано на том, что образующиеся фторидные комплексы бериллия и алюминия имеют различную растворимость: в отличие от криолита $Na_3[AlF_6]$ фтороберилат $Na_2[BeF_4]$ хорошо растворяется в воде.

10.3. Простые вещества

10.3.1. Физические свойства

В свободном виде элементы второй группы — серебристо-белые металлы, более твердые и более тугоплавкие, чем щелочные. Немонотонность характера изменения температур плавления этих металлов (табл. 10.2) объясняется как разным электронным строением (у щелочноземельных металлов есть вакантный *d*-подуровень), так и различным типом их кристаллических решеток (Be, Mg — ГПУ, Ca, Sr — ГЦК, Ba — ОЦК). По второй группе в целом металлическая связь существенно прочнее, чем в щелочных металлах, так как в ее формировании участвуют оба валентных электрона, а расстояния между ядрами благодаря орбитальному сжатию становятся короче.

Таблица 10.2. Некоторые свойства металлов второй группы и соответствующих ионов M^{2+}

Свойство	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Энтальпия атомизации $\Delta_{ат}H^{\circ}_{298}$, кДж/моль	324	146	178	164	178	130
Температура плавления $t_{пл}$, °C	1289	650	842	769	729	700
Температура кипения $t_{кип}$, °C	2472	1090	1494	1382	1805	≈1500
Плотность, г/см^3	1,85	1,74	1,54	2,63	3,76	6
Стандартная энтальпия гидратации иона M^{2+} $\Delta_{гидр}H^{\circ}_{298}$, кДж/моль	–2500	–1931	–1586	–1456	–1316	—
Стандартный электродный потенциал $E^{\circ}(M^{2+}/M)$, В	–1,85	–2,37	–2,87	–2,89	–2,90	–2,92

10.3.2. Химические свойства. Получение металлов

Все металлы второй группы обладают высокой химической активностью, которая последовательно возрастает от бериллия к радию и наглядно проявляется при взаимодействии с водой. Бериллий реагирует только с сильно перегретым водяным паром, магний — с кипящей водой, а щелочноземельные металлы, подобно щелочным, вытесняют водород уже из холодной воды. На практике реакционная способность бериллия ниже ожидаемой из-за наличия тонкой оксидной пленки, которая прочно удерживается на поверхности металла. Все металлы этой группы при нагревании в кислороде сгорают, образуя оксиды MO, бериллий воспламеняется лишь при 900 °C. В продуктах горения металлов второй группы на воздухе наряду с оксидом MO присутствует нитрид M_3N_2; радий при хранении на воздухе покрывается черной пленкой, целиком состоящей из нитрида.

Все металлы второй группы реагируют также с галогенами, серой, углеродом, азотом, фосфором, растворами кислот, причем магний растворяется даже в растворе хлорида аммония, имеющем слабокислую реакцию среды:

$$Mg + 2NH_4Cl + 2H_2O \rightarrow MgCl_2 + 2NH_3 \cdot H_2O + H_2$$

Реакция с водородом, приводящая к образованию солеобразных гидридов MH_2, легко протекает только у щелочноземельных металлов, магний дает гидрид в жестких условиях (300 °C, 200 атм), бериллий с водородом не реагирует. Различие между металлами второй группы наглядно иллюстрируют их карбиды. Бериллий образует метанид Be_2C при спекании металла или оксида с углем при высокой температуре. Карбиды магния и щелочноземельных металлов — ацетилениды MC_2. Для магния известен также карбид Mg_2C_3, при гидролизе дающий пропин.

Для бериллия характерно образование комплексных соединений при взаимодействии металла с растворами фторида аммония или щелочей:

$$Be + 4NH_4F \rightarrow (NH_4)_2[BeF_4] + 2NH_3 + H_2\uparrow$$

$$Be + 2NaOH + 2H_2O \rightarrow Na_2[Be(OH)_4] + H_2\uparrow$$

Металлы второй группы получают металлотермическим восстановлением оксидов (Mg, Sr, Ba), безводных фторидов (Be) или электролизом безводных хлоридов (все металлы). Для восстановления оксидов используют алюминий, причем часть оксида металла, подвергающегося восстановлению, связывается в алюминат:

$$BeF_2 + Mg \xrightarrow{900\ ^\circ C} MgF_2 + Be$$

$$4BaO + 2Al \xrightarrow{1000\ ^\circ C} BaAl_2O_4 + 3Ba$$

Для более полной отгонки паров металла процесс часто проводят в вакууме.

Кокс не удается использовать в качестве восстановителя из-за образования карбида:

$$BaO + 3C \xrightarrow{2000\ ^\circ C} BaC_2 + CO$$

10.4. Соединения с кислородом

Оксиды металлов второй группы — белые тугоплавкие порошки со структурой NaCl, лишь оксид BeO ($t_{пл}$ 2530 °C) имеет структуру вюрцита. Вниз по группе температуры плавления изоструктурных оксидов понижаются (от 2850 °C у MgO до 1920 °C у BaO), что объясняется уменьшением энергии кристаллической решетки с ростом размера катиона. Реакционная способность оксидов, напротив, в этом ряду возрастает. Предварительно прокаленный оксид бериллия, имеющий прочную кристаллическую решетку, инертен к действию растворов кислот и щелочей. Для перевода его в растворимое состояние необходимо прибегать к сплавлению с щелочными (NaOH, Na_2CO_3), кислотными ($NaHSO_4$)

реагентами и гидрофторидами ($NaHF_2$); эффективно хлорирование смеси оксида с коксом:

$$BeO + Na_2CO_3 \rightarrow Na_2BeO_2 + CO_2$$

$$BeO + 2NaHSO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + BeSO_4 + H_2O$$

$$BeO + 2NaHF_2 \rightarrow Na_2[BeF_4] + H_2O$$

$$BeO + C + Cl_2 \rightarrow BeCl_2 + CO$$

Непрокаленный BeO растворяется в горячей концентрированной серной кислоте и гидрофториде аммония.

Реакционная способность оксида магния также зависит от его термической предыстории. Если MgO был получен при низкой температуре (например, осторожной дегидратацией гидроксида магния), он энергично реагирует с водой; такой оксид иногда называют «легкой» магнезией. Прокаливанием продукта при высокой температуре получают «тяжелую» магнезию, с водой она не реагирует. Различное поведение «легкой» и «тяжелой» магнезии объясняется не различной их структурой, а состоянием поверхности. В «легкой» магнезии поверхность содержит активные центры с небольшим количеством OH-групп. Они играют главную роль в инициировании взаимодействия с водой.

Оксиды щелочноземельных металлов бурно реагируют с водой, превращаясь в гидроксиды.

Пероксиды металлов второй группы менее устойчивы, чем пероксидные соединения щелочных металлов, и при горении простых веществ не образуется. Термическая устойчивость пероксидов возрастает с радиусом атома: для Be пероксид не получен; другие пероксиды разлагаются: MgO_2 при 300 °C, CaO_2 при 380 °C, SrO_2 при 480 °C, BaO_2 при 790 °C. Пероксиды получают в виде гидратов при действии на растворы гидроксидов пероксидом водорода; осторожным нагреванием их обезвоживают. Пероксид бария получают нагреванием оксида бария на воздухе при 500 °C; при повышении температуры до 800 °C идет обратная реакция, что раньше использовали для получения кислорода из воздуха. Оксид стронция также может быть превращен в пероксид, но под высоким давлением кислорода. Все пероксиды — ионные вещества, разлагающиеся водой, подобно пероксидам щелочных металлов. Смесь порошка магния с пероксидом бария при нагревании вспыхивает. Это используют для инициирования некоторых реакций.

10.5. Гидроксиды

Гидроксиды металлов второй группы — белые твердые вещества. С ростом порядкового номера элемента возрастает растворимость в воде, усиливаются основные свойства и повышается термическая устойчивость (табл. 10.3).

Таблица 10.3. Свойства гидроксидов элементов второй группы

Гидроксид	Растворимость, г/100 г H_2O при 20 °C	Константа основности pK_{b1}	Температура разложения, °C[a]	Реагент для осаждения гидроксида	Реагенты, вступающие в реакцию с гидроксидом
$Be(OH)_2$	$3{,}16 \cdot 10^{-7}$	5,4	140	NH_3	H^+, OH^-
$Mg(OH)_2$	$8{,}7 \cdot 10^{-4}$	2,6	300	NaOH	H^+, NH_4^+
$Ca(OH)_2$	$9{,}3 \cdot 10^{-2}$	1,4	390	NaOH(конц.)	H^+, NH_4^+
$Sr(OH)_2$	1,7	0,3	466	NaOH(конц.)	H^+, NH_4^+
$Ba(OH)_2$	3,4	0,15	700	NaOH(конц.)	H^+, NH_4^+

[a] Температура, при которой $p(H_2O) = 10$ мм рт. ст.

Гидроксид бериллия $Be(OH)_2$ амфотерен, но с преобладанием основных свойств:

$$Be(OH)_2 \rightleftarrows BeOH^+ + OH^- \quad pK_b = 5{,}4$$

$$Be(OH)_2 + H_2O \rightleftarrows [Be(OH)_3]^- + H_3O^+$$

$$pK_a = pK_w - pK([Be(OH)_3^-] = 14 - 3{,}54 = 10{,}46$$

При растворении в щелочах он образует тетрагидроксобериллаты $[Be(OH)_4]^{2-}$ и продукты их конденсации ($[Be_2(OH)_7]^{3-}$, $[Be_4(OH)_4(\mu_2\text{-}OH)_6]^{2-}$ со структурой адамантана). Сплавлением с щелочами и оксидами активных металлов получают бериллаты K_2BeO_2, $K_4Be_3O_5$, $SrBe_3O_4$, $Ba_5Be_3O_8$, $Na_6Be_8O_{11}$ и др. В структуре K_2BeO_2 присутствуют анионы $[Be_2O_4]^{2-}$, построенные из двух треугольников BeO_3 с общей стороной. Аналогичный по составу бериллат натрия содержит линейные ионы $[Be_4O_8]^{8-}$, состоящие из двух треугольников BeO_3 (по краям) и двух тетраэдров BeO_4 (в центре), соединенных общими сторонами. Таким образом, в бериллатах у бериллия могут быть разные координационные числа: 3 и 4. В водных растворах бериллаты сильно гидролизованы, а при кипячении разбавленных растворов полностью разлагаются на щелочь и гидроксид бериллия, выпадающий в осадок.

Гидроксид магния — основание средней силы, более сильное, чем водный раствор аммиака ($pK_b(NH_3 \cdot H_2O)$ 4,75). Поэтому из растворов солей магния полностью осадить гидроксид магния действием аммиака нельзя, а в растворах аммонийных солей гидроксид магния даже растворяется. Гидроксиды щелочноземельных металлов — сильные основания. Водный раствор гидроксида кальция называют известковой водой, раствор гидроксида бария — баритовой водой. Гидроксиды всех элементов второй группы поглощают из воздуха углекислый газ, образуя карбонаты.

10.6. Соли и комплексные соединения

С увеличением ионного радиуса энергии гидратации ионов M^{2+} резко уменьшаются, что приводит к понижению устойчивости кристаллогидратов, а также к увеличению энергии кристаллической решетки и уменьшению растворимости некоторых солей. Так, сульфат и фторид бериллия хорошо растворяются в воде, образуют кристаллогидраты, у магния растворим только сульфат, фториды и сульфаты щелочноземельных металлов нерастворимы, причем соли стронция и бария выделяются из раствора без кристаллизационной воды. Некоторое увеличение растворимости фторидов в ряду щелочноземельных металлов можно объяснить ухудшением структурного соответствия между сравнительно небольшим фторид-ионом и катионом металла.

В водных растворах соли бериллия и в меньшей степени соли магния гидролизованы. Гидролиз солей металлов — сложный протолитический процесс, сопровождающийся поликонденсацией. Он завершается выпадением аморфного осадка гидроксида, однако часто процесс останавливается на более ранних стадиях образования полиядерных оксо- или гидроксокомплексов.

В слабокислой среде гидратированные ионы $[Be(H_2O)_4]^{2+}$ выступают по отношению к молекулам растворителя как кислота Брёнстеда:

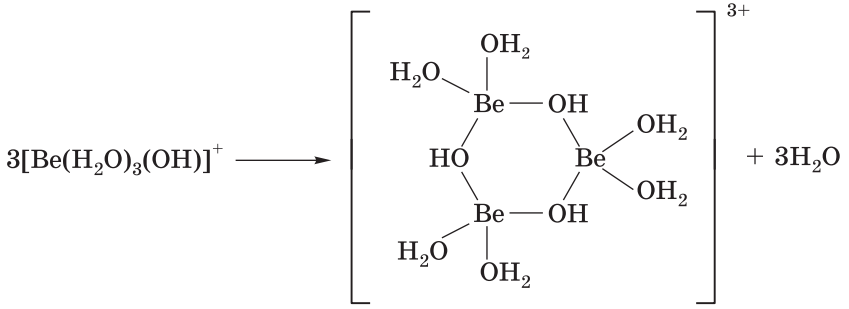
$$[Be(H_2O)_4]^{2+} + H_2O \rightleftarrows [Be(H_2O)_3(OH)]^{+} + H_3O^{+}$$

Образующиеся гидроксокомплексы склонны к поликонденсации, сопровождающейся потерей одной или нескольких молекул воды:

$$2\,[Be(H_2O)_4]^{2+} \rightleftarrows [(H_2O)_3Be{-}\underset{H}{O}{-}Be(H_2O)_3]^{3+} + H_3O^{+}$$

Процессы поликонденсации протекают и далее.

В слабокислых растворах солей бериллия устойчивы циклические тримеры:



Такой катион недавно удалось выделить в виде пикрата. Исторически стадию образования полиядерных гидроксокомплексов называют *оляцией*.

Со временем кислотность растворов солей бериллия увеличивается из-за превращения некоторых мостиковых гидроксильных групп в оксомостики Be—O—Be и образования оксониевых ионов:

$$[Be_3(OH)_3(H_2O)_6]^{3+} + 3H_2O \rightleftarrows [Be_3O_3(H_2O)_6]^{3+} + 3H_3O^+$$

Такие процессы называют *старением* или *оксоляцией*. Старение ускоряется при повышении температуры или добавлении ионов OH^-, смещающих равновесие вправо. Наряду с циклическими тримерами в растворах солей бериллия могут присутствовать и линейные катионные полиядерные оксо- и гидроксокомплексы (рис. 10.2), которые при добавлении щелочи переходят в электронейтральные частицы, формируя аморфный осадок гидроксида. Свежеосажденный гидроксид содержит дополнительную воду, удерживаемую развитой системой водородных связей благодаря OH-группам; осадок захватывает также анионы, присутствующие в растворе. При хранении под слоем растворителя осадок постепенно претерпевает изменения: кристаллизуется, «стареет», его реакционная способность понижается. Для проведения реакций используют свежеосажденный гидроксид бериллия, тщательно промытый на фильтре дистиллированной водой с целью удаления адсорбированных анионов.

Соли магния в водных растворах гидролизованы в меньшей степени, чем соли бериллия. В аква- и гидроксокомплексах магния КЧ металла равно 6. Из насыщенного раствора хлорида магния кристаллизуется гексагидрат в виде гексааквакомплекса $[Mg(H_2O)_6]Cl_2$. При его нагревании происходит полный

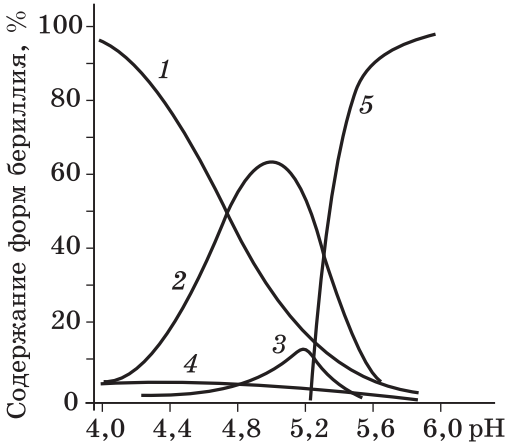


Рис. 10.2. Концентрационная зависимость различных форм бериллия в водном 0,01 М растворе перхлората бериллия как функция pH: $[Be(H_2O)_4]^{2+}$ (*1*), $[Be_3(OH)_3]^{3+}$ (*2*), $[Be_5(OH)_6]^{4+}$ (*3*), $[Be_2(OH)]^{3+}$ (*4*), $Be(OH)_2$ (*5*)

необратимый гидролиз в собственной кристаллизационной воде. На конечной стадии процессов оляции и оксоляции образуется оксохлорид, а в случае солей кислородсодержащих кислот — оксид магния.

Безводный хлорид магния можно получить несколькими методами (рис. 10.3): синтезом в неводных средах, дегидратацией кристаллогидрата под действием осушителей (например, с помощью тионилхлорида $SOCl_2$) или при нагревании в токе хлороводорода (HCl смещает равновесие гидролиза влево, тем самым подавляя гидролиз). Последний метод нельзя использовать для дегидратации солей, гидролиз которых протекает в значительной степени ($BeCl_2$).

Концентрированные растворы хлорида магния способны растворить значительные количества оксида магния. Раствор постепенно «схватывается» (твердеет) из-за образования конгломерата основных солей, например:

$$5MgO + MgCl_2 + 13H_2O \rightarrow 5Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 8H_2O$$

Таким путем получают строительный материал «магнезиальный цемент».

Безводный фторид бериллия имеет полимерное строение. Его получают разложением тетрафтороберилла аммония $(NH_4)_2[BeF_4]$. Фториды остальных металлов второй группы — ионные соединения со структурой флюорита (CaF_2, SrF_2, BaF_2: КЧ(М) = 8) и рутила (MgF_2: КЧ = 6), плохо растворимые в воде. Остальные галогениды металлов второй группы, напротив, обладают большим сродством к воде, поэтому для них характерна не

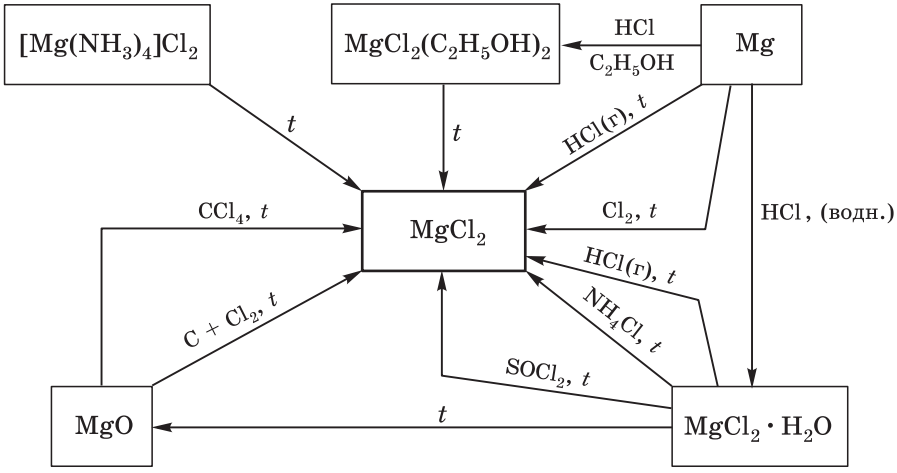


Рис. 10.3. Методы получения безводного хлорида магния

только высокая растворимость, но и гигроскопичность безводных солей. Безводный хлорид кальция широко используется как осушитель в «хлоркальциевых трубках». Поглотившие воду гранулы хлорида кальция можно регенерировать прокаливанием.

Соли металлов второй группы и слабых кислот в растворах сильно гидролизованы. Так, из раствора не удается выделить сульфиды MS. Их получают твердофазно. При действии на раствор соли бериллия или магния раствором сульфида аммония идет полный гидролиз с выпадением осадка гидроксида:

$$MgCl_2 + 2(NH_4)_2S + 2H_2O \rightleftarrows Mg(OH)_2\downarrow + 2NH_4HS + 2NH_4Cl$$

В этих условиях из солей щелочноземельных металлов образуются гидросульфиды, которые растворимы в воде, но не выделены в твердом виде.

Ацетат бериллия $Be(CH_3COO)_2$ удается получить только в безводной среде. Аморфный осадок, образующийся при действии на гидроксид бериллия концентрированной уксусной кислоты, при слабом нагревании превращается в устойчивую оксосоль $[Be_4(\mu_4\text{-}O)(\mu\text{-}O_2CCH_3)_6]$ (рис. 10.4). Структурными исследованиями установлено, что в этом веществе, имеющем молекулярное строение, атом кислорода находится в центре тетраэдра из четырех атомов бериллия; у каждого атома металла КЧ = 4. Оксоацетат бериллия растворим в органических растворителях, при нагревании возгоняется.

Карбонаты MCO_3 малорастворимы в воде, причем с увеличением размера катиона растворимость уменьшается, что свидетельствует об увеличении энергии кристаллической решетки. При нагревании карбонаты разлагаются; изменение их термической устойчивости коррелирует с энергией кристаллических решеток как исходных карбонатов, так и оксидов. Температуры (°C) разложения карбонатов: $BeCO_3 < 100$, $MgCO_3$ 540, $CaCO_3$ 900, $SrCO_3$ 1290, $BaCO_3$ 1360. Средний карбонат бериллия известен только в виде гидрата; он образуется при пропускании углекис-

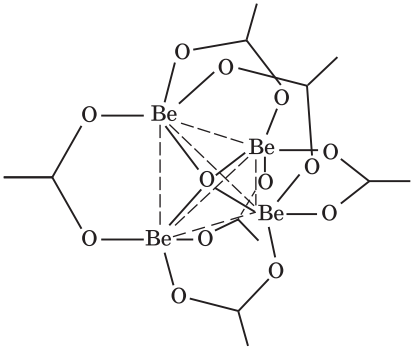


Рис. 10.4. Строение оксоацетата бериллия (штриховые линии формально соединяют атомы Be в тетраэдр)

лого газа через суспензию гидроксида бериллия, и при попытке обезвоживания вещество разлагается. Для всех металлов второй группы, кроме бериллия, гидрокарбонаты известны только в растворах, а выделить их в твердом виде не удается. При попытке получения гидрокарбоната бериллия по обменной реакции с избытком гидрокарбоната натрия в осадок выпадает основная соль:

$$2BeCl_2 + 4NaHCO_3 + 2H_2O \rightarrow Be_2(OH)_2CO_3\downarrow + 4NaCl + 3CO_2 + H_2O$$

Соли магния и щелочноземельных металлов дают с $NaHCO_3$ осадок среднего карбоната только при стоянии или при кипячении:

$$MgCl_2 + 2NaHCO_3 \rightarrow MgCO_3\downarrow + H_2O + 2NaCl$$

На холоде выделяется гидрат $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ — такой состав имеет минерал несквегонит.

Основные карбонаты получают, действуя на растворы солей металлов карбонатами натрия или аммония. Известно, что соли бериллия образуют гидроксокарбонат $Be_2(OH)_2CO_3$, а из горячих растворов солей магния выделяется гидромагнезит:

$$2BeCl_2 + 2(NH_4)_2CO_3 + H_2O \rightarrow Be_2(OH)_2CO_3\downarrow + 4NH_4Cl + CO_2$$

$$5MgCl_2 + 5(NH_4)_2CO_3 + 5H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow Mg(OH)_2 \cdot 4MgCO_3 \cdot 4H_2O\downarrow + 10NH_4Cl + CO_2$$

Под давлением углекислого газа (120 °C, $p(CO_2) = 100$ атм) он превращается в безводный средний карбонат — магнезит $MgCO_3$.

Выпадающий из раствора гидроксокарбонат бериллия более «основен», т. е. содержит больше групп OH в пересчете на один атом металла. При постепенном добавлении к раствору соли магния, взятой в избытке, карбоната аммония часть ионов магния и ионов HCO_3^- остается в растворе. При его кипячении выделяется средний карбонат.

Устойчивость комплексных соединений бериллия и магния хорошо коррелирует со степенью ионности связи металл—лиганд. Наиболее стабильны комплексы бериллия. В щелочных растворах бериллий находится в форме тетраэдрических тетрагидроксобериллат-ионов $[Be(OH)_4]^{2-}$, в присутствии избытка фторид-ионов образуются тетрафтороберилляты $[BeF_4]^{2-}$, которые можно выделить из раствора в виде солей сильной неустойчивой тетрафтороберилляевой кислоты:

$$Be(OH)_2 + K_2CO_3 + 4HF \rightarrow K_2[BeF_4] + CO_2 + 3H_2O$$

При действии на гидроксид или основный карбонат бериллия избытком карбоната аммония или карбоната щелочного металла образуется раствор, содержащий анионные карбонатные комплексы бериллия, которым соответствует, как было принято считать, простейшая формула $[Be(CO_3)_2]^{2-}$. Теперь доказано, что

в растворах преобладают ионы $[Be_4O(CO_3)_6]^{6-}$, которые построены аналогично оксоацетату:

$$4Be(OH)_2 + 6(NH_4)_2CO_3 \rightarrow (NH_4)_6[Be_4O(CO_3)_6] + 6NH_3 + 7H_2O$$

При кипячении раствора карбонатные комплексы бериллия легко разлагаются, превращаясь в основный карбонат:

$$(NH_4)_6[Be_4O(CO_3)_6] \rightarrow 2Be_2(OH)_2CO_3\downarrow + 4CO_2\uparrow + 6NH_3\uparrow + H_2O$$

В отличие от бериллия ионы магния связываются в карбонатные комплексы лишь в концентрированных растворах карбонатов щелочных металлов. Комплексообразование осложняется тем, что образующиеся комплексы, например $K_2[Mg(CO_3)_2]$, малорастворимы, так как имеют полимерное строение.

Описанные выше комплексные соединения бериллия и магния легко разрушаются при подкислении.

Более устойчивы комплексы бериллия и магния с порфиринами, плоскими циклическими полидентатными лигандами. К их числу относится хлорофилл — порфириновый комплекс магния.

11. ЭЛЕМЕНТЫ 13 ГРУППЫ

11.1. Общая характеристика

Элементы 13 группы принято разделять на типические (бор B, алюминий Al), расположенные в малых периодах, и находящиеся в больших периодах «постпереходные» элементы (галлий Ga, индий In, таллий Tl) — в Периодической таблице они находятся сразу за *d*-металлами. В основном состоянии все элементы 13 группы имеют общую электронную конфигурацию внешнего слоя ns^2np^1, но разный тип электронной «подкладки». У типических элементов валентным электронам предшествует жесткая восьмиэлектронная оболочка инертного газа, а у элементов семейства галлия — рыхлая 18-электронная «подкладка» с общей конфигурацией $(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^{10}$. Именно поэтому в этой группе, в отличие от элементов первой и второй групп, изменение энергий ионизации происходит немонотонно (табл. 11.1). Особенно наглядно это видно при анализе характера изменения сумм трех энергий ионизации (рис. 11.1). Немонотонность возникает вследствие несогласованного действия двух факторов: (1) уменьшения энергии ионизации с ростом номера периода и (2) увеличения энергии ионизации при появлении полностью заполненной оболочки $(n-1)d^{10}$ у Ga и $(n-2)f^{14}$ у Tl. В то же время монотонность в изменении энергии ионизации наблюдается в ряду B–Al–Sc–Y–La, т. е. при рассмотрении типических элементов 13 группы вместе с элементами третьей группы. В химии этих элементов, особенно алюминия и скандия, наблюдается большое сходство.

Электроотрицательность элементов 13 группы с ростом порядкового номера элемента имеет тенденцию к уменьшению, что объясняет постепенное усиление металлических свойств. В отличие от других элементов 13 группы неметалл бор образует с элементами-неметаллами прочные связи; они могут быть усилены дополнительным перекрыванием *p*-орбиталей по π-типу. Небольшой атомный радиус и низкие координационные числа (3 и 4) делают химию бора отличной от химии других элементов группы. Валентные возможности атома бора обусловлены наличием в возбужденном состоянии трех неспаренных электронов и одной вакантной *p*-орбитали. Поэтому при образовании трех ковалентных связей (sp^2-гибридизация, плоская геометрия) атом бора сохраняет электронодефицитность благодаря наличию вакантной *p*-орбитали, и соединения бора с КЧ 3 способны выступать в роли акцепторов электронной пары (кислот Льюиса). Эти же свойства характерны и для галогенидов алюминия и галлия, однако координационная ненасыщенность при большом радиусе алюминия и галлия приводит к увеличению координационного числа металла до 6, а также

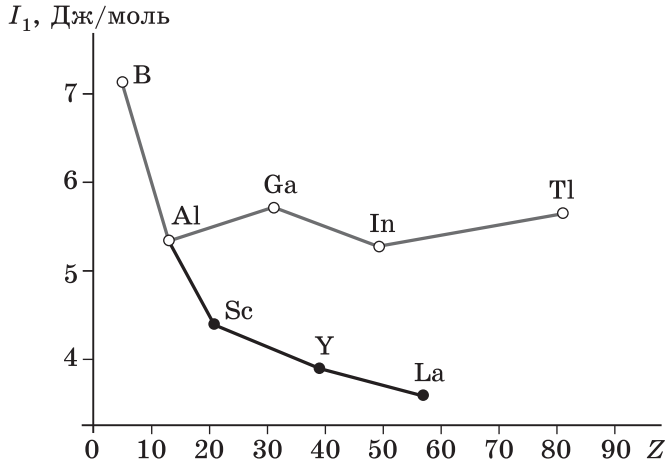


Рис. 11.1. Первый потенциал ионизации в зависимости от заряда ядра для элементов третьей (•) и тринадцатой (∘) групп

постепенному уменьшению ковалентности связи. Согласно МВС в образовании связей задействованы внешние *d*-орбитали ($[AlF_6]^{3-}$), что соответствует sp^3d^2-гибридизации.

Для всех элементов 13 группы характерна степень окисления +3, связанная с потерей атомом трех валентных электронов. У постпереходных элементов наблюдается эффект экранирования ns^2-электронной пары предвнешней $(n-1)d^{10}$-оболочкой, который усиливается с ростом номера периода. Это приводит к постепенному уменьшению устойчивости высшей степени окисления в ряду Al–Ga–In–Tl и к увеличению устойчивости степени окисления +1, особенно у таллия. Окраска пламени соединениями индия и таллия вызвана электронными переходами в ионе M^+, сопровождающимися испусканием энергии при длине волны 410, 451 нм (In) и 535 нм (Tl).

Координационная ненасыщенность атомов типических элементов 13 группы обуславливает сходство бора с кремнием, алюминия — с галлием и цинком. Свойствам соединений таллия(+1) можно найти параллели в химии калия и серебра.

Из элементов 13 группы алюминий — самый распространенный; по распространенности он занимает третье место (7,45 мас.%), уступая только кислороду (49,4%) и кремнию (26,6%); это — самый распространенный элемент-металл. Алюминий входит в состав в различных алюмосиликатов — слюд, глинистых минералов, полевых шпатов. Промышленное значение имеет нефелин $Na_3K[AlSiO_4]_4$. Сырьем алюминиевой промышленности служат бокситы $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$, в которых алюминий содержится в форме оксогидроксида.

Таблица 11.1. Некоторые свойства элементов 13 группы

Свойство	B	Al	Ga	In	Tl
Порядковый номер	5	13	31	49	81
Электронная конфигурация	$[He]2s^22p^1$	$[Ne]3s^23p^1$	$[Ar]3d^{10}4s^24p^1$	$[Kr]4d^{10}5s^25p^1$	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$
Атомный радиус, нм	0,083	0,143	0,141	0,163	0,170
Энергия ионизации первого электрона, кДж/моль	801	577	579	558	589
Энергия ионизации второго электрона, кДж/моль	2427	1817	1979	1821	1971
Энергия ионизации третьего электрона, кДж/моль	3660	2745	2963	2704	2878
Ионный радиус M^{3+}, нм		0,054	0,061	0,080	0,089
Электроотрицательность по Полингу	2,04	1,61	1,81	1,78	2,04
Электроотрицательность по Оллреду–Рохову	2,01	1,47	1,82	1,49	1,44
Цвет пламени	Зеленый	—	Синий	Сине-фиолетовый	Ярко-зеленый

Остальные элементы 13 группы мало распространены в земной коре. Бор входит в состав боратов, например буры $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$. Элементы семейства галлия относят к редким. Из-за близости ионных радиусов галлий и особенно индий в природе сопутствует цинку (цинковая обманка ZnS содержит до 0,5% Ga и до 1% In), а галлий также и алюминию (в бокситах до 0,01% Ga). Таллий изоморфно замещает калий в алюмосиликатах.

Биологическая роль бора и алюминия, которые относятся к микроэлементам, не до конца изучена. Известно, что таллий токсичен, так как, проявляя высокое сродство к сере, подавляет активность ферментов, содержащих тиоловые группы; даже небольшое содержание ионов таллия в организме приводит к выпадению волос.

11.2. Простые вещества

11.2.1. Физические свойства

Увеличение атомного радиуса вниз по группе приводит к уменьшению перекрывания орбиталей, что объясняет общую тенденцию у этих элементов к понижению энтальпий атомизации, температур плавления и кипения простых веществ. Отдельные отклонения от общих закономерностей обусловлены особенностями кристаллического строения твердых веществ.

Бор имеет несколько полиморфных модификаций со структурным мотивом из икосаэдров B_{12}, в которых атомы бора образуют сложную систему трехцентровых связей с сильной делокализацией электронов. α-Ромбоэдрический бор — черный тугоплавкий порошок с низкой тепло- и электропроводностью. В его структуре икосаэдры B_{12} соединены ковалентными связями в единый каркас трехслойной плотнейшей шаровой упаковки (ПШУ) (рис. 11.2). В присутствии даже следовых количеств

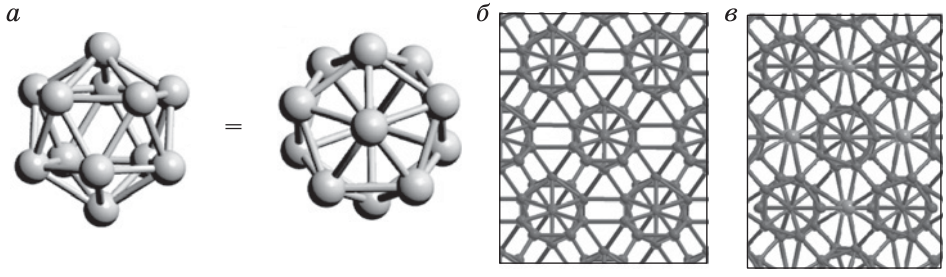


Рис. 11.2. Структура бора — икосаэдр B_{12} (*а*); строение модификаций α-B_{12} (*б*) и γ-B_{28} (*в*)

металлов бор приобретает металлическую проводимость (например, NiB_{50} и другие фазы). В β-модификациях (ромбоэдрической и тетрагональной) наряду с икосаэдрами B_{12} присутствуют атомы, не входящие в состав икосаэдров, но ковалентно с ними связанные. При высоком давлении образуется модификация γ-B_{28} с каркасной структурой, несущей частичный отрицательный заряд; в пустотах каркаса находятся па́ры B_2, заряженные положительно. В целом структура соответствует структурному типу галита, так как катионы занимают октаэдрические пустоты в трехслойной ПШУ из икосаэдров B_{12}.

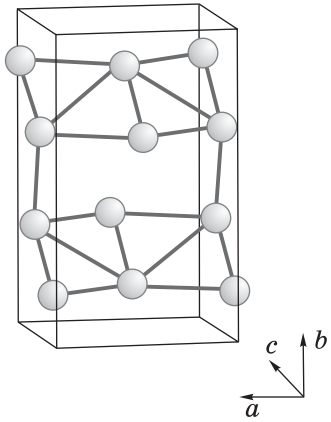


Рис. 11.3. Структура галлия

Несмотря на то что квантово-химические расчеты показали принципиальную возможность существования «неметаллического» алюминия со структурой, подобной бору, такое вещество не получено.

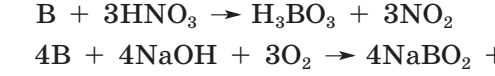
Алюминий, галлий, индий и таллий — серебристые металлы, они хорошо проводят тепло и электрический ток. Алюминий и индий образуют гранецентрированную кубическую решетку, галлий обладает сложной структурой, в которой присутствуют пары атомов, находящихся на близком расстоянии друг от друга (рис. 11.3). Именно этим обусловлена способность галлия плавиться от тепла человеческого тела. Взаимодействие между парами атомов сохраняется и в жидком галлии, благодаря чему температура кипения металла оказывается аномально высокой (см. табл. 11.2). Такой большой разницы между температурами кипения и плавления не имеет ни одно другое вещество! Для таллия известны две модификации: кубическая и гексагональная. На воздухе он окисляется, поэтому его хранят под слоем керосина или в запаянной ампуле.

11.2.2. Химические свойства

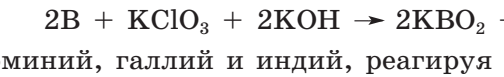
Кристаллический бор устойчив к действию многих реагентов, аморфный бор более реакционноспособен. Реакции бора с кислородом, галогенами и углеродом происходят при нагревании и приводят к оксиду B_2O_3, галогенидам BX_3 и карбиду B_4C; в структуре последнего присутствуют икосаэдры B_{12}, связанные между собой через атомы углерода.

Вода и водные растворы кислот и щелочей на бор не действуют. Для перевода его в раствор используют горячие кислоты-

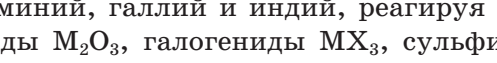
окислители или проводят окислительное сплавление в щелочной среде:



$$B + 3HNO_3 \rightarrow H_3BO_3 + 3NO_2$$

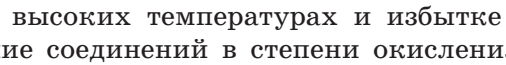


$$4B + 4NaOH + 3O_2 \rightarrow 4NaBO_2 + 2H_2O$$



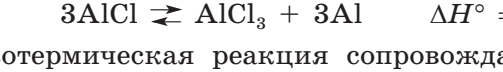
$$2B + KClO_3 + 2KOH \rightarrow 2KBO_2 + KCl + H_2O$$

Алюминий, галлий и индий, реагируя с неметаллами, образуют оксиды M_2O_3, галогениды MX_3, сульфиды M_2S_3:

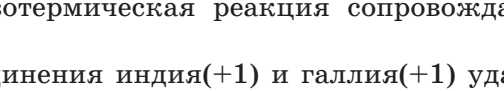


$$2M + 3Cl_2 \rightarrow 2MCl_3$$

При высоких температурах и избытке металла возможно образование соединений в степени окисления +1, устойчивость которых возрастает вниз по группе. Так, при пропускании хлора над расплавом алюминия в газовой фазе был обнаружен неустойчивый хлорид AlCl, который легко диспропорционирует:



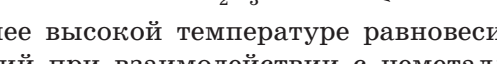
$$2Al + Cl_2 \rightleftarrows 2AlCl \qquad \Delta H^\circ = -376 \text{ кДж}$$



$$3AlCl \rightleftarrows AlCl_3 + 3Al \qquad \Delta H^\circ = -138 \text{ кДж}$$

Эта экзотермическая реакция сопровождается возрастанием энтропии.

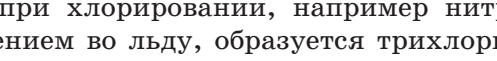
Соединения индия(+1) и галлия(+1) удается выделить в индивидуальном виде по реакции высшего оксида с металлом:



$$Ga_2O_3 + 4Ga \overset{700\ ^\circ C}{\rightleftarrows} 3Ga_2O$$

При более высокой температуре равновесие смещается влево.

Таллий при взаимодействии с неметаллами образует соединения в степенях окисления +1 и +3. Так, при горении в кислороде металл превращается в оксид Tl_2O_3, а при медленном окислении на воздухе образуется Tl_2O; с серой таллий дает сульфид Tl_2S. При сжигании таллия в хлоре получают монохлорид TlCl, однако при хлорировании, например нитрозилхлоридом NOCl с охлаждением во льду, образуется трихлорид, который при нагревании разлагается:



$$Tl + NOCl \xrightarrow{0\ ^\circ C} NO^+[TlCl_4]^- \xrightarrow{100\ ^\circ C} TlCl_3 \xrightarrow{200\ ^\circ C} TlCl + Cl_2\uparrow$$

При переходе от алюминия к таллию стандартные электродные потенциалы пар M^{3+}/M возрастают, что свидетельствует о понижении химической активности. Это противоречит закономерностям изменения реакционной способности простых веществ элементов первой и второй групп. Причина кроется в экранировании внешних 6*s*-электронов — эффекте, который отсутствовал у *s*-элементов, стоящих перед металлами *d*-блока. Именно поэтому потенциал пары M^+/M, не связанный с изменениями в *s*-оболочке, меняется привычным образом, уменьшаясь вниз по группе (табл. 11.2.), но не достигая $E^\circ(Al^{3+}/Al)$. Таким образом, алюминий — самый активный из металлов 13 группы.

Таблица 11.2. Некоторые свойства простых веществ элементов 13 группы и их соединений

Свойство	B	Al	Ga	In	Tl
Энтальпия атомизации, кДж/моль	560	330	286	243	182
Температура плавления, °C	2092	660	30	157	303
Температура кипения, °C	3660	2519	2204	2073	1473
Плотность, г/см^3	2,35	2,70	5,90	7,31	11,85
pK_b(M(OH)$_3$)	—	8,14	9,25	8,84	12,01
pK_a(M(OH)$_3$)	9,25	11,22	6,3	9,67	11,7
pK_b(MOH)	—	—	—	2,17	0,64
Стандартный электродный потенциал, В					
$E°(M^{3+}/M^0)$	—	–1,68	–0,55	–0,34	+0,72
$E°(M^{+}/M^0)$	—	—	–0,8	–0,18	–0,34

Алюминий, галлий и индий при взаимодействии с растворами кислот окисляются до M^{3+}, а таллий — до Tl^+:

$$2Ga + 3H_2SO_4 \rightarrow Ga_2(SO_4)_3 + 3H_2\uparrow$$

$$Tl + H_2SO_4 \rightarrow Tl_2SO_4 + H_2\uparrow$$

Чтобы металл вытеснял водород из воды в стандартных условиях, электродный потенциал $E°(M^+/M)$ должен быть ниже потенциала стандартного водородного электрода, который при pH 7 равен $E = -0{,}059\text{pH} = -0{,}413$ В. Этому условию удовлетворяют алюминий и галлий, однако реакция кинетически затруднена из-за наличия на металле тонкой оксидной пленки. Для проведения реакции с водой алюминий активируют, смачивая поверхность раствором соли ртути. Выделяющая ртуть препятствует плотной адгезии пленки оксида, а также образует с металлом гальваническую пару, благодаря чему реакция с водой становится термодинамически еще более выгодной. Пленка оксида не способна защитить и жидкий алюминий, поэтому реакция его с водой происходит со взрывом.

Алюминий и галлий, соединения которых амфотерны, реагируют с растворами щелочей с выделением водорода:

$$2Ga + 2NaOH + 6H_2O \rightarrow 2Na[Ga(OH)_4] + 3H_2\uparrow$$

Реакция металла с расплавом щелочи приводит к смеси алюминатов или галлатов разного состава, например:

$$2Al + 6NaOH \rightarrow NaAlO_2 + Na_5AlO_4 + 3H_2\uparrow$$

Благодаря высокой химической активности алюминий используют для получения многих металлов из оксидов (алюмотермия) или галогенидов. Если погрузить гранулу алюминия в расплавлен-

ный хлорид цинка, наблюдается образование белых паров хлорида алюминия, а на дне расплава собирается цинк:

$$2Al + 3ZnCl_2 \rightarrow 2AlCl_3 + 3Zn$$

Методом алюмотермии получают многие переходные металлы — хром, ванадий, марганец и др. Процесс ведут в жаропрочном керамическом тигле. На дно тигля помещают флюс — фторид кальция, который понижает температуру плавления смеси. После флюса насыпают подготовленную смесь порошков оксида металла и алюминия, а сверху — зажигательную смесь, которая, сгорая, инициирует реакцию. Капли расплавленного металла собираются на дне тигля и застывают в небольшой слиток — королек. После охлаждения королек металла очищают от шлака с помощью молотка.

11.2.3. Получение

Аморфный бор образуется при восстановлении оксида или обезвоженной буры активным металлом (магний, натрий, алюминий):

$$B_2O_3 + 2Al \rightarrow 2B + Al_2O_3$$

$$Na_2B_4O_7 + 3Mg \rightarrow 2NaBO_2 + 3MgO + 2B$$

Кристаллический бор получают восстановлением галогенидов бора водородом:

$$2BBr_3 + 3H_2 \xrightarrow{1100–1300\ ^\circ C} 2B + 6HBr$$

Для получения алюминия также возможно использовать металлотермию (например, восстановление натрием безводного хлорида алюминия или хлороалюмината $Na_3[AlCl_6]$), однако в промышленных масштабах гораздо выгоднее оказывается электролиз. Промышленный процесс был разработан в 1887 г. Ч. Холлом и П. Эру. Электролизу подвергают раствор обезвоженного боксита в расплаве фторидов натрия и алюминия, взятых в соотношении 2,2 : 1 при 950 °C. Образующийся криолит Na_3AlF_6 понижает температуру плавления оксида алюминия, повышает электропроводность расплава. Алюминий выделяется на катоде. Считается, что механизм катодного процесса включает в себя как прямое восстановление ионов, содержащих алюминий, так и восстановление алюминия натрием, образующимся на катоде в качестве промежуточного продукта. На аноде выделяется кислород. В процессе электролиза анод, сделанный из графита, выгорает, его постоянно наращивают.

Галлий извлекают из отходов алюминиевого производства, индий — из оксидных цинковых или кадмиевых руд; таллий содержится в летучих продуктах обжига полиметаллических медно-свинцово-цинковых сульфидных руд. Металлы переводят

в соли, которые восстанавливают цинком или электролитически (Ga получают электролизом расплава солей, In и Tl — электролизом растворов солей).

11.3. Соединения с водородом и металлами

Гидриды простейшего состава MH_3 вследствие электронодефицитности неустойчивы к димеризации или полимеризации. В целом устойчивость гидридов уменьшается вниз по группе. Наиболее известны и детально изучены гидриды бора (бораны).

Важнейший из гидридов бора — диборан B_2H_6; это бесцветный газ с неприятным, напоминающим сероводород запахом, $t_{кип}$ –93 °C. Диборан обладает высокой химической активностью. На воздухе он самовоспламеняется, если к нему примешаны другие бораны. Вода быстро разлагает его:

$$B_2H_6 + 6H_2O \rightarrow 2H_3BO_3 + 6H_2$$

Попытка представить систему связей в диборане как семь одинарных ковалентных связей не может увенчаться успехом, так как валентных возможностей двух атомов бора и шести атомов водорода может хватить только на шесть двухцентровых связей. Образование молекулы диборана можно объяснить из представлений о двух трехцентровых двухэлектронных (3*c*, 2*e*)-связях H—B—H, в каждой из которых три атома связаны друг с другом посредством двух электронов. Взаимодействие трех АО приводит к трем МО: одной связывающей, одной несвязывающей и одной разрыхляющей (рис. 11.4). В формировании трехцентровой связи участвуют один электрон от двух атомов бора и один электрон

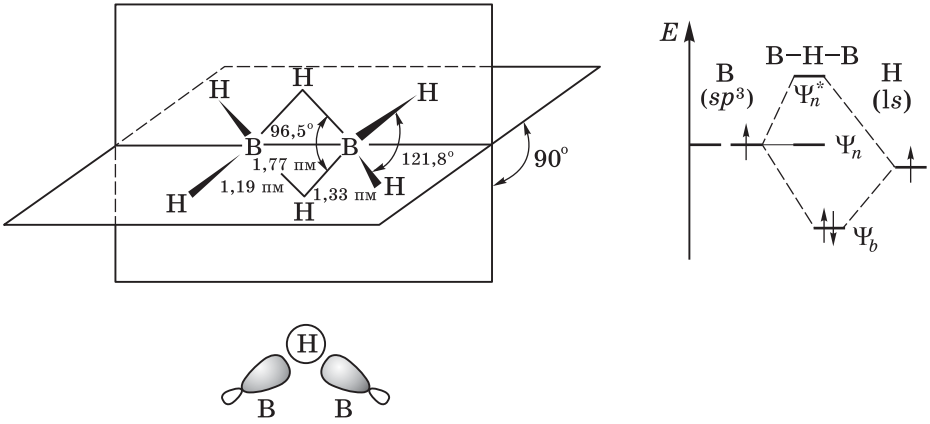


Рис. 11.4. Строение молекулы диборана B_2H_6

атома водорода, которые формируют электронную пару на связывающей МО. Соединения, содержащие трехцентровые двухэлектронные связи, называют *электронодефицитными*.

Для электронодефицитных соединений характерны акцепторные свойства: они легко вступают в реакции присоединения с основаниями Льюиса. Так, присоединение гидрид-иона приводит к комплексному тетрагидридоборату, а присоединение угарного газа — к карбонилборану:

$$2NaH + B_2H_6 \rightleftarrows 2NaBH_4 \text{ (в эфире)}$$

$$2CO + B_2H_6 \rightarrow 2H_3B{-}CO$$

Из раствора диборана в тетрагидрофуране (ТГФ) выделен аддукт BH_3(ТГФ) — моноборан, стабилизированный растворителем.

При действии аммиака при сильном охлаждении диборан проявляет льюисову кислотность, образуя бесцветные кристаллы $[BH_2(NH_3)_2]^+[BH_4]^-$; при комнатной температуре это вещество превращается в боразол $B_3N_3H_3$, а при избытке аммиака — в нитрид бора BN. С хлороводородом в присутствии катализатора он образует хлородиборан:

$$B_2H_6 + HCl \xrightarrow{AlCl_3} B_2H_5Cl + H_2$$

Реакция протекает благодаря электрофильности атома бора, на котором находится частичный положительный заряд.

Тетрагидридобораты находят широкое применение в синтезе:

$$LiBH_4 + 2I_2 \rightarrow BI_3 + LiI + 2H_2$$

$$LiBH_4 + GeCl_4 \rightarrow GeH_4 + BCl_3 + LiCl$$

При 100–200 °С диборан разлагается на водород и смесь более сложных боранов: B_4H_{10}, B_5H_{11}, B_5H_9, $B_{10}H_{14}$ и т. д. Во всех гидридах атомы бора образуют полиэдры, грани которых — правильные или почти правильные треугольники. Высшие бораны принято разделять на несколько рядов (рис. 11.5). Бораны, имеющие строение замкнутого, полного многогранника, называют *клозо*-боранами. В анионном *клозо*-боране $B_6H_6^{2-}$ из 26 электронов 12 идут на образование шести внешних (*экзо*-) связей B—H, а остальные 14 участвуют в образовании полиэдра. Формально их объединяют в семь скелетных электронных пар (СЭП), которые заполняют связывающие молекулярные орбитали. *нидо*-Бораны формально получают из *клозо*-боранов путем удаления одной из вершин полиэдра — атома бора с максимальным координационным числом. Наиболее открытую форму имеют *арахно*-бораны, образуемые из *клозо*-структур удалением двух соседних вершин многогранника. Как и в предыдущем случае, один из двух удаляемых атомов должен иметь максимальное координационное число, если исходный полиэдр не был правильным.

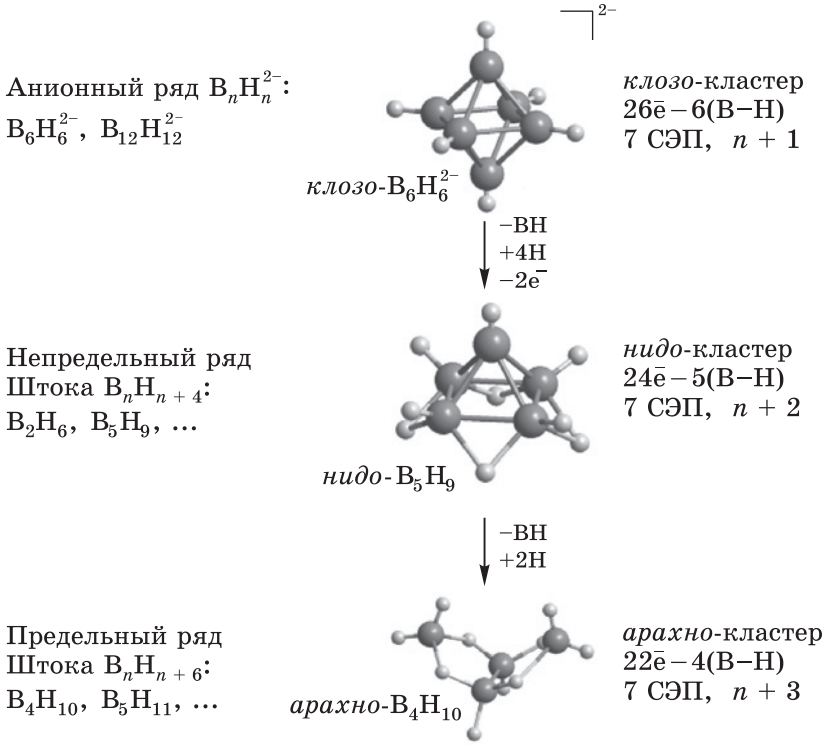


Рис. 11.5. Ряды боранов

Все бораны — электронодефицитные соединения, в которых реализуются четыре типа связей, различаемых по количеству центров (*c*) и числу электронов (*e*): 1) (2*c*, 2*e*)-связь B—H; 2) (2*c*, 2*e*)-связь B—B; 3) (3*c*, 2*e*)-связь B—H—B; 4) (3*c*, 3*e*)-связь B—B—B.

Например, молекула пентаборана B_5H_9 представляет собой квадратную пирамиду из атомов бора (рис. 11.6). Каждый атом бора образует по одной *экзо*-связи B—H. Атомы бора, лежащие в основании пирамиды, участвуют в четырех (3*c*, 2*e*)-связях B—H—B, атом в вершине пирамиды — в двух (2*c*, 2*e*)-связях B—B с двумя атомами бора в основании и в (3*c*, 2*e*)-связи B—B—B с двумя другими атомами бора.

Впервые бораны B_2H_6 и B_4H_{10} были получены при растворении в соляной кислоте продукта восстановления оксида бора избытком магния, который представляет собой смесь магния с боридом MgB_2:

$$4MgB_2 + 8Mg + 24HCl \rightarrow 12MgCl_2 + 2B_2H_6 + B_4H_{10} + H_2$$

Препаративно диборан получают восстановлением хлорида бора алюмогидридом лития в эфире:

$$4BCl_3 + 3LiAlH_4 \rightarrow B_2H_6 + 3LiCl\downarrow + 3AlCl_3\downarrow$$

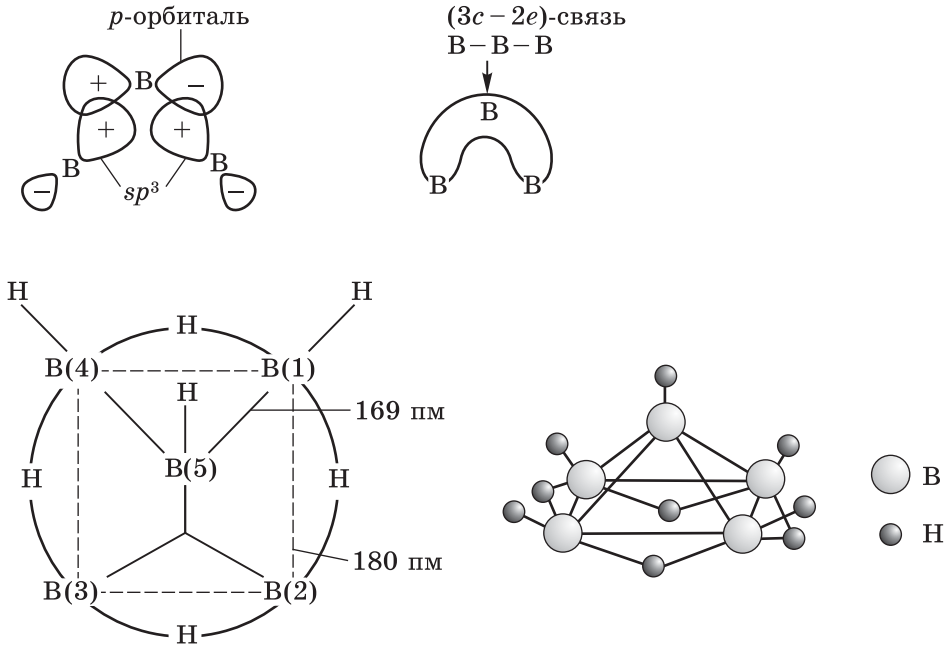


Рис. 11.6. Строение пентаборана B_5H_9

а пентаборан B_5H_9 — при пропускании смеси диборана и водорода через нагретую до 250 °C стеклянную трубку.

Большинство металлов взаимодействуют с бором, образуя бориды. Бориды *d*-металлов — твердые, тугоплавкие вещества (ZrB: $t_{пл}$ 2996 °C), часто нестехиометрического состава. По кристаллическому строению их делят на три группы: 1) образованные внедрением атомов B в структуру металла (пример: Mn_4B); 2) содержащие кластеры из атомов бора (плоские слои в структуре MgB_2 и октаэдры в CaB_6); 3) имеющие структуру бора, в пустотах которой находятся атомы металла (NiB_{50}). Бориды третьего типа легко образуются при металлотермическом восстановлении оксида бора. Бориды Be_2B и MgB_2 разлагаются кислотами.

Гидрид алюминия (аллан), в отличие от диборана, — полимер с мостиковыми атомами водорода. Получают его из литийалюмогидрида:

$$2LiAlH_4 + H_2SO_4 \rightarrow 2AlH_3 + 2H_2 + Li_2SO_4$$

При нагревании AlH_3 разлагается на простые вещества.

Молекулы диаллана Al_2H_6 существуют только в газовой фазе. Галлоборан Ga_2H_6 неустойчив.

11.4. Оксиды, гидроксиды, соли и комплексные соединения

Все элементы 13 группы образуют оксиды M_2O_3, из которых оксид алюминия самый устойчивый, а оксид таллия наименее устойчивый. Термодинамическая стабильность оксидов в этой группе в целом соответствует немонотонному изменению свойств в группах 13–17; монооксиды M_2O наиболее устойчивы у таллия (устойчив до 1800 °C) и галлия (диспропорционирует при 800 °C).

Бор

При прокаливании борной кислоты образуется оксид бора B_2O_3 в виде бесцветной стекловидной массы. В его расплаве легко растворяются оксиды многих металлов. Образующиеся боратные стекла, содержащие ионы переходных металлов, имеют характерную окраску, обусловленную ионом металла, который располагается в пустотах неупорядоченной структуры оксида бора, образованной плоскими треугольниками BO_3, соединенными в циклы. К боратным стеклам относят и перлы буры — стекловидные бораты, получаемые сплавлением буры с солями металлов. Оксид бора нелетуч, поэтому при сильном нагревании он может вытеснить из солей летучие ангидриды даже сильных кислот:

$$Na_2SO_4 + B_2O_3 \xrightarrow{600\ ^\circ C} 2NaBO_2 + SO_3\uparrow$$

Оксид бора реагирует с водой, превращаясь в смесь борных кислот. Из водных растворов кристаллизуются блестящие чешуйчатые кристаллы ортоборной кислоты H_3BO_3. В ее структуре молекулы $B(OH)_3$ связаны водородными связями —OH···O в плоские слои.

Борная кислота в водном растворе ведет себя как слабая одноосновная, причем ее кислотные свойства обусловлены не отщеплением иона водорода, а присоединением гидроксидной группы молекулы воды, выступающей в роли основания Льюиса:

$$B(OH)_3 + H{-}OH \rightleftarrows [B(OH)_4]^- + H^+ \quad pK_a = 9{,}25 \text{ (при } 25\ ^\circ C)$$

Сложные равновесия в водном растворе борной кислоты приводят к образованию линейных и циклических анионов, содержащих три, четыре и пять атомов бора:

$$2B(OH)_3 + [B(OH)_4]^- \rightleftarrows [B_3O_3(OH)_4]^- + 3H_2O$$

$$2B(OH)_3 + 2[B(OH)_4]^- \rightleftarrows [B_4O_5(OH)_4]^{2-} + 5H_2O$$

$$4B(OH)_3 + [B(OH)_4]^- \rightleftarrows [B_5O_6(OH)_4]^- + 6H_2O$$

При добавлении к растворам борной кислоты щелочей можно выделить соли, состав которых определяется принципом кристаллографического соответствия размеров катиона и аниона. Так, при нейтрализации борной кислоты гидроксидом лития кристаллизуется триборат $Li[B_3O_3(OH)_4]$, при нагревании превращающийся в LiB_3O_5 (сокращенно LBO), используемый в оптических преобразователях частоты. Ионы натрия вызывают кристаллизацию тетрабората $Na_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 8H_2O$, встречающегося в природе в виде минерала буры. Калийная соль имеет состав $K[B_5O_6(OH)_4]$. В анионах этих твердых солей (рис. 11.7) присутствуют атомы бора как в sp^2-, так и в sp^3-гибридизации.

В сильнощелочной среде полиядерные анионы деполимеризуются, превращаясь в тетраэдрические тетрагидроксобораты $M[B(OH)_4]$.

Под действием веществ с основными свойствами и в отсутствие молекул воды (доноров OH-группы) борная кислота H_3BO_3 может быть депротонирована:

$$AlOOH + H_3BO_3 \xrightarrow[500\ ^\circ C]{\text{сплавление}} AlBO_3 + 2H_2O$$

Образующийся борат алюминия содержит в своем составе анионы BO_3^{3-}. Большое различие в размерах атомов бора и кислорода препятствует дополнительному $p\pi$–$p\pi$-связыванию, которое играет важную роль в стабилизации ионов CO_3^{2-} и NO_3^-. Этот факт, а также большой отрицательный заряд благоприятствуют образованию полиборат-ионов. Большинство твердых боратов, полученных спеканием оксида бора с оксидами металлов, содержат ци-

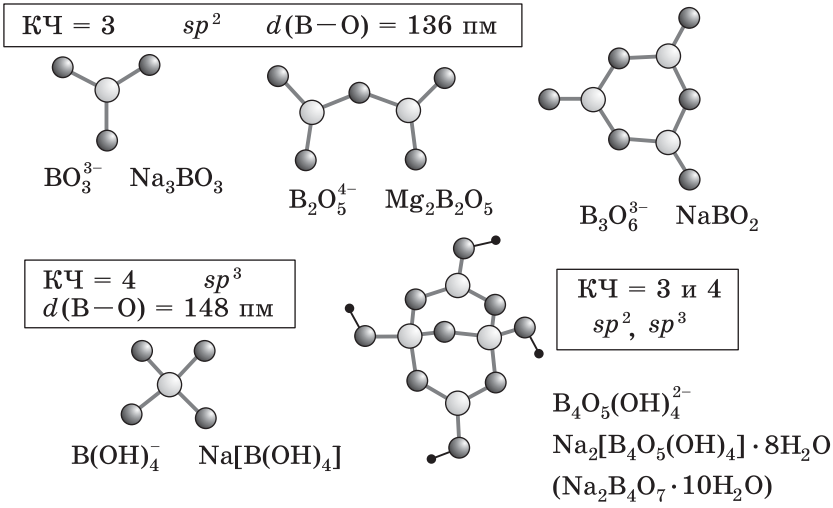


Рис. 11.7. Строение боратов

клы (например, BaB_2O_4, но на самом деле это тример $Ba_3(B_3O_6)_2$) или плоские цепи (например, $NaBO_2$), возникающие при конденсации треугольников $[BO_3]$. Аналогичные процессы поликонденсации происходят и при нагревании борной кислоты выше 100 °C:

$$H_3BO_3 \xrightarrow{>100\ ^\circ C} HBO_2 + H_2O$$

При взаимодействии борной кислоты с уксусным ангидридом образуется «ацетат бора» — смешанный ангидрид борной и уксусной кислот $B(OCOCH_3)_3$. При электролизе раствора буры в присутствии карбоната натрия на аноде выделяется осадок пероксобората $Na_2B_2(O_2)_2(OH)_4 \cdot 4H_2O$. Это вещество входит в состав отбеливателей.

Алюминий

Оксид алюминия образует несколько полиморфных модификаций. Из них самая устойчивая — корунд α-Al_2O_3. Это тугоплавкий ($t_{пл}$ 2050 °C) белый порошок, нерастворимый в воде, растворах кислот и щелочей. В структуре корунда атом алюминия находится в октаэдре из атомов кислорода, а каждый атом кислорода окружен четырьмя атомами металла. Октаэдры $[AlO_6]$ образуют прочный трехмерный каркас. Именно благодаря выгодному сочетанию высокой химической активности и прочности кристаллической решетки корунда, алюминий легко восстанавливает многие металлы из оксидов. Для перевода корунда в раствор используют методы, описанные ранее на примере оксида бериллия.

При действии на соли алюминия водным раствором аммиака выпадает белый студенистый аморфный осадок гидроксида, который условно обозначают формулой $Al(OH)_3$. При нагревании аморфный гидроксид алюминия последовательно переходит в кристаллический оксогидроксид (γ-AlOOH, бёмит), а затем в оксид:

$$\underset{\text{аморфный гидроксид}}{«Al(OH)_3»} \xrightarrow{150\ ^\circ C} \underset{\text{бёмит}}{\gamma\text{-AlOOH}} \xrightarrow{300\ ^\circ C} \underset{\gamma\text{-оксид}}{\gamma\text{-}Al_2O_3} \xrightarrow{650\ ^\circ C} \underset{\text{корунд}}{\alpha\text{-}Al_2O_3}$$

Реакционноспособная форма γ-оксида имеет развитую поверхность и более рыхлую структуру с множеством вакансий. Ее можно представить как дефектную структуру каменной соли, в которой отсутствует треть катионов: $Al_{2/3}O$. В отличие от корунда, γ-Al_2O_3 легко адсорбирует воду, растворяется в кислотах и щелочах. Двум полиморфным модификациям оксида алюминия (γ-оксид и корунд) соответствуют два кристаллических гидроксида: стабильный гиббсит γ-$Al(OH)_3$ и метастабильный байерит α-$Al(OH)_3$, ко-

торые получают путем пропускания углекислого газа через раствор тетрагидроксиалюмината:

$$2Na[Al(OH)_4] + 2CO_2 \rightarrow 2Al(OH)_3\downarrow + 2NaHCO_3 + 2H_2O$$

Из холодного раствора выпадает байерит, из горячего — гиббсит, при дегидрации которых образуются корунд и γ-Al_2O_3 соответственно.

Гидроксид алюминия — слабый амфотерный электролит, у которого преобладают основные свойства:

$$Al(OH)_3 \rightleftarrows Al(OH)_2^+ + OH^- \quad pK_b = 8{,}14$$

$$Al(OH)_3 + H_2O \rightleftarrows [Al(OH)_4]^- + H_3O^+$$

$$pK_a = pK_w - pK_b([Al(OH)_4^-]) = 14 - 2{,}78 = 11{,}22$$

При растворении гидроксида алюминия в кислотах образуются соли алюминия, а в щелочах — алюминаты. Водные растворы солей алюминия сильно гидролизованы. Гидролиз иона $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ включает стадии оляции и оксоляции, рассмотренные ранее на примере солей бериллия, с той разницей, что в водных растворах у алюминия, как правило, КЧ = 6. Из-за большего заряда иона Al^{3+} процессы поликонденсации с его участием протекают глубже, что проявляется в образовании устойчивых 13-ядерных катионов со структурой Кеггина $[AlO_4(Al_3(OH)_6)_4]^{7+}$, в которых центральный тетраэдр $[AlO_4]$ окружен четырьмя тройками из октаэдров $[AlO_6]$, сочлененными между собой по вершинам и ребрам (рис. 11.8). Предполагается, что такая частица возникает при конденсации четырех триядерных катионов и тетрагидроксиалюминат-иона:

$$4[Al_3(OH)_6]^{3+} + [Al(OH)_4]^- \rightleftarrows [AlO_4(Al_3(OH)_6)_4]^{7+} + 4H^+$$

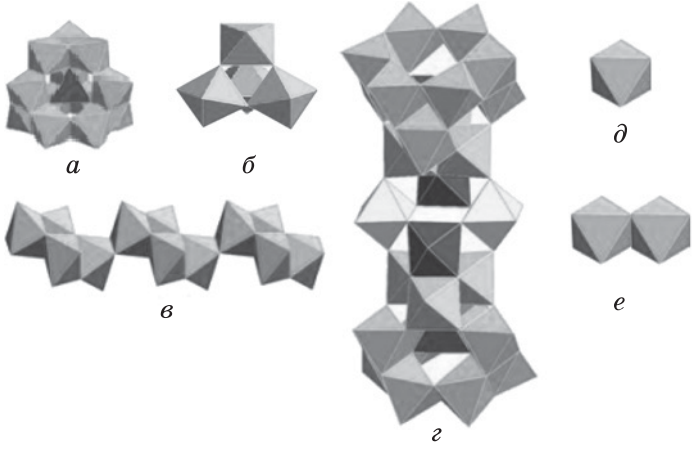


Рис. 11.8. Модели полиядерных катионов алюминия в водных растворах: $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ (*а*), $[Al_4(OH)_6(H_2O)_{12}]^{6+}$ (*б*), $[Al_4(OH)_8(H_2O)_6]^{4+}$ (*в*), $[Al_{30}O_8(OH)_{56}(H_2O)_{26}]^{18+}$ (*г*), $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ (*д*) и $[Al_2(OH)_2(H_2O)_8]^{4+}$ (*е*)

Такие частицы преобладают в разбавленных растворах солей алюминия в слабокислой среде (pH 4 ÷ 5), при концентрировании же растворов или увеличении pH в осадок выпадает гидроксид алюминия (рис. 11.9), который далее растворяется в щелочной среде с образованием гидроксоалюминатов.

Исследование растворов алюминатов показало, что даже при очень высоких pH в них содержатся ионы только с КЧ алюминия 4, т. е. алюминий-кислородные тетраэдры $[Al(OH)_4]^-$ и продукты их конденсации.

Так, при 5–45 °C из растворов гидроксида алюминия в гидроксиде натрия выделяются кристаллы состава $NaAlO_2 \cdot 1{,}5H_2O$, в которых присутствуют ионы $[(HO)_3Al—O—Al(OH)_3]^{2-}$ — два тетраэдра $[AlO_4]$ соединены общей вершиной. При более высокой температуре (до 140 °C) из раствора выделяется алюминат $NaAlO_2 \cdot 1{,}25\ H_2O$ со слоистой структурой, где слои состоят из тетраэдров $[Al(OH)O_3]$ с общими вершинами, а между слоями находятся молекулы воды и катионы натрия. При нагревании гидрат постепенно теряет воду, превращаясь при 500 °C в безводный алюминат $NaAlO_2$. Во всех этих соединениях алюминий имеет тетраэдрическое окружение из атомов кислорода. Из крепких растворов щелочей выделены кристаллы $Na_5[Al(OH)_6](OH)_2$, в которых присутствуют изолированные гексагидроксоалюминат-ионы, хотя даже в сильнощелочных средах их концентрация очень низкая. Интересно, что ион $[Al(OH)_4(H_2O)_2]^-$ не был зафиксирован ни в растворе, ни в твердых алюминатах.

При сплавлении оксида алюминия с щелочами, оксидами и карбонатами металлов также образуются алюминаты раз-

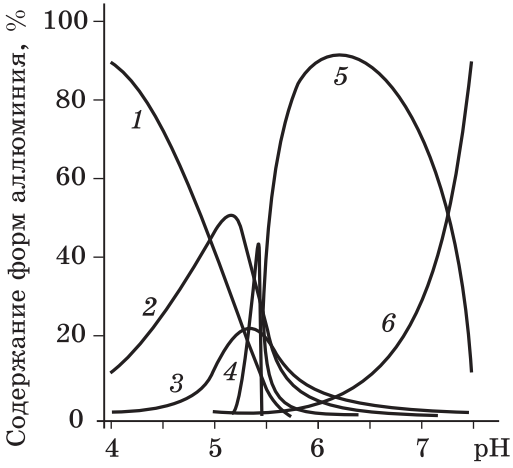


Рис. 11.9. Распределение разных форм алюминия в водном 0,01 М растворе перхлората алюминия в зависимости от pH: Al^{3+} (*1*); $AlOH^{2+}$ (*2*); $Al(OH)^{2+}$ (*3*); $[Al_{13}(OH)_{32}]^{7+}$ (*4*); $Al(OH)_3$ (*5*); $[Al(OH)_4]^-$ (*6*)

ного состава, например $NaAlO_2$, Na_5AlO_4, $Na_7Al_3O_8$, $NaAl_{11}O_{17}$, $Na_{17}Al_5O_{16}$. В их структуре атомы алюминия находятся в центре тетраэдров или октаэдров из атомов кислорода. В Na_5AlO_4 присутствуют отдельные алюминий-кислородные тетраэдры; такие алюминаты называют островными. Более «щелочной» алюминат $Na_{17}Al_5O_{16}$ — пример соединения с цепочечной структурой, в которой пентаалюминат-ионы образованы пятерками алюминий-кислородных тетраэдров, соединенных общими вершинами в цепочки. Получена и соль калия K_3AlO_3, в которой присутствуют сдвоенные алюминий-кислородные тетраэдры с общей вершиной. Состав некоторых алюминатов натрия, например $NaAl_{11}O_{17}$, весьма близок к оксиду алюминия; в нем настолько небольшое количество натрия, что эмпирический состав можно записать формулой $Na_2O(Al_2O_3)_{11}$. Ранее это вещество считали одной из модификаций оксида алюминия и называли β-глиноземом (β-Al_2O_3). Структура β-глинозема может быть произведена от структуры шпинели, в которой ионы алюминия занимают как октаэдрические, так и тетраэдрические пустоты, но в каждом пятом слое анионной подрешетки отсутствует три четверти ионов кислорода.

Водные растворы алюминатов сильно гидролизованы, и при слабом подкислении этих растворов из них осаждается гидроксид алюминия.

При сливании горячих концентрированных растворов сульфатов калия и алюминия выделяются октаэдрические кристаллы алюмокалиевых квасцов $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (растворимость при 20 °C: 11,5 г/100 г воды). В структуре квасцов присутствуют ионы $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, $[K(H_2O)_6]^{+}$ и SO_4^{2-}. Им изоструктурны другие двойные сульфаты с общей формулой $M^{+1}M^{+3}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, которые также называют квасцами (M^{+1} = Na, K, Rb, Cs, Tl; M^{+3} = Al, Ga, In, Tl, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Rh). При нагревании до 120 °C алюмокалиевые квасцы обезвоживаются. «Жженые» квасцы используют как осушитель.

Нагревание кристаллогидратов хлорида и нитрата алюминия приводит к их полному гидролизу в собственной кристаллизационной воде. Карбонат алюминия неизвестен. Двойной гидроксокарбонат натрия и алюминия встречается в природе в виде минерала давсонита $NaAl(OH)_2CO_3$ — его шелковистые игольчатые кристаллы образуются в сольвотермальных условиях:

$$NaHCO_3 + Al(OH)_3 \xrightarrow[\text{давление } CO_2]{200\,^\circ C} NaAl(OH)_2CO_3 + H_2O$$

Ацетат алюминия может быть получен действием уксусного ангидрида на безводный хлорид алюминия в неводной среде. Из водных уксуснокислых растворов солей алюминия выделяются гидроксосоли, закристаллизовать которые не удается. При взаимодействии среднего ацетата с небольшим количеством водяного

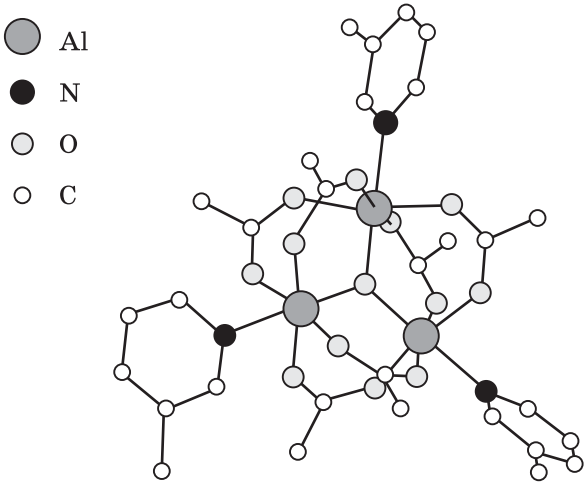


Рис. 11.10. Строение катиона $[Al_3O(CH_3COO)_6L_3]^+$, где L — молекулы растворителя β-пиколина, координированные алюминием. Атомы H не показаны

пара образуется оксоацетат, который, в отличие от оксоацетата бериллия, имеет ионное строение $[Al_3O(CH_3COO)_6]^+[CH_3COO]^-$ (рис. 11.10), нелетуч и не растворяется в хлороформе.

Галлий. Индий. Таллий

В ряду Ga–In–Tl наблюдается немонотонное изменение кислотно-основных свойств гидроксидов. Это наглядно демонстрируют константы основности pK_b гидроксидов (см. табл. 11.2) и константы гидролиза гексааква-ионов:

$$[M(OH_2)_6]^{3+} \rightleftarrows [M(OH_2)_5(OH)]^{2+} + H^+$$

M	Al	Ga	In	Tl
pK	~5	3	~4	1

Гидроксид галлия внешне похож на гидроксид алюминия. Он легко реагирует как с кислотами, так и с щелочами, превращаясь в соли катиона галлия и галлаты $[Ga(OH)_4]^-$ и $[Ga_2O(OH)_6]^{2-}$. Кислотные свойства выражены у гидроксида галлия сильнее, чем основные (табл. 11.2). Гидроксид галлия оказывается более кислотным, чем гидроксид алюминия, что можно объяснить изменением типа электронной «подкладки». Соли галлия в водных растворах гидролизованы сильнее, чем соли алюминия. В кислотной среде преобладают катионные гидроксокомплексы, например $[Ga_{13}(\mu_3\text{-}OH)_6(\mu_2\text{-}OH)_{18}(H_2O)_{24}]^{15+}$ и более сложные. Из гидроксидов элементов 13 группы $Ga(OH)_3$ единственный растворяется в водном растворе аммиака. Гидроксид индия переходит в раствор только под действием крепкой щелочи, образуя индаты $[In(OH)_6]^{3-}$.

Появление у элементов семейства галлия заполненной d^{10}-оболочки делает их катионы более «мягкими», что проявляется в повышении устойчивости сульфидов и комплексных соединений. При добавлении в раствор хлорида индия избытка хлорид-ионов образуются хлороиндаты $[InCl_4(H_2O)_2]^-$. Из солянокислого раствора хлорида таллия кристаллизуется тетрахлороталлиевая кислота:

$$TlCl_3 + HCl + 3H_2O \rightarrow H[TlCl_4] \cdot 3H_2O$$

Сульфид галлия Ga_2S_3, подобно сульфиду алюминия, не может быть осажден из водного раствора, однако, если в воду внести Ga_2S_3, полученный спеканием, он гидролизуется с трудом. Сульфид индия осаждается из водного раствора в виде желтого осадка в средах, близких к нейтральным:

$$2InCl_3 + 3(NH_4)_2S \rightarrow In_2S_3\downarrow + NH_4Cl$$

Сульфиды галлия и индия растворяются в избытке сульфида щелочного металла с образованием тиосолей:

$$2In_2S_3 + 4K_2S \rightarrow K_8In_4S_{10}$$

Попытка осадить сульфид таллия(+3) приводит к восстановлению:

$$2TlCl_3 + 3(NH_4)_2S \rightarrow Tl_2S\downarrow + 2S\downarrow + 6NH_4Cl$$

Это показывает, что соли таллия(+3) проявляют окислительные свойства. Соединения таллия(+1) благодаря наличию «инертной» $6s^2$-электронной пары оказываются более устойчивы. Галогениды таллия(+1) по многим свойствам (растворимость, способность разлагаться на свету) напоминают галогениды серебра:

$$TlNO_3 + NaCl \rightarrow TlCl\downarrow + NaNO_3$$

Оксид таллия(+3), выпадающий в виде темно-коричневого осадка при действии на соли таллия(+3) щелочами, термически неустойчив, окисляет соляную кислоту:

$$Tl_2O_3 + 6HCl \rightarrow 2TlCl\downarrow + 3H_2O + 2Cl_2\uparrow$$

Черный порошок оксида таллия Tl_2O получают окислением таллия на воздухе при небольшом нагревании, а также термическим разложением карбоната Tl_2CO_3 (700 °C). Оксид таллия(+1) реагирует с водой, превращаясь в гидроксид TlOH — вещество желтого цвета, которое растворяется в воде и проявляет все свойства оснований. Гидроксид TlOH — в 10 раз более сильная щелочь, чем гидроксид кальция! Изменение свойств следует общей закономерности: при понижении степени окисления металла основные свойства его оксидов и гидроксидов усиливаются. Гидроксид таллия, подобно едким щелочам, поглощает из воздуха углекислый газ:

$$2TlOH + CO_2 \rightarrow Tl_2CO_3 + H_2O$$

В отличие от гидроксидов щелочных металлов, гидроксид таллия медленно разлагается под действием света уже при комнатной температуре, быстрее — при слабом нагревании.

11.5. Соединения с галогенами и азотом

Галогениды бора — бесцветные летучие вещества (BF_3 — газ, $t_{кип}$ 101 °C; BCl_3 — жидкость, $t_{кип}$ 12,4 °C); они легко гидролизуются водой:

$$BX_3 + 3H_2O \rightarrow H_3BO_3 + 3HX \quad (X = Cl,\ Br,\ I)$$

Благодаря высокой льюисовой кислотности трифторид бора, в отличие от остальных галогенидов элементов этой группы, способен образовать аддукты $BF_3 \cdot H_2O$ ($t_{пл}$ 6 °C) и $BF_3 \cdot 2H_2O$ ($t_{пл}$ 62 °C), которые медленно гидролизуются:

$$4BF_3 + 3H_2O \rightarrow H_3BO_3 + 3H[BF_4]$$

Тетрафтороборная кислота, один из продуктов этой реакции, известна только в растворах. Свежеприготовленные растворы тетрафтороборатов щелочных металлов имеют нейтральную реакцию, однако при хранении раствор постепенно подщелачивается из-за слабого гидролиза.

Фторид бора получают гидрофторированием боратов:

$$6CaF_2 + Na_2B_4O_7 + 8H_2SO_4(конц.) \rightarrow$$
$$\rightarrow 4BF_3\uparrow + 2NaHSO_4 + 6CaSO_4 + 7H_2O$$

а хлорид бора — прямым синтезом или при пропускании хлора над раскаленной смесью оксида бора с угольной сажей:

$$B_2O_3 + 3C + 3Cl_2 \xrightarrow{600\ °C} 3CO + 2BCl_3$$

Тригалогениды бора BX_3 образуют плоско-треугольные молекулы. Связи B—X в них упрочнены π-связыванием, сила которого возрастает с уменьшением радиуса *p*-орбиталей, т. е. максимальна у фторида. Этот фактор, а также уменьшение электроотрицательности галогена и, как следствие, понижение энергии НВМО, приводит к увеличению льюисовой кислотности галогенидов бора от фторида к иодиду.

При взаимодействии трифторида бора с аммиаком образуются бесцветные кристаллы трифторборазана, которые разлагаются до нитрида бора:

$$BF_3(г) + NH_3(г) \rightarrow F_3B{-}NH_3$$

$$4F_3B{-}NH_3(т) \xrightarrow{400\ °C} \alpha\text{-}BN + 3NH_4BF_4$$

Структурная единица BN изоэлектронна двум атомам углерода, что и объясняет существование у нитрида бора полиморфных модификаций. α-BN (белый графит) — мягкий порошок со структурой графита. При нагревании (1350 °C) вещество переходит в кубический алмазоподобный β-BN (эльбор). Недавно полученный нанокристаллический эльбор по твердости превосходит даже алмаз. Нитрид бора получают высокотемпературным аминированием бора или оксида бора:

$$B_2O_3(ж) + 2NH_3(г) \xrightarrow{1200\ °C} 2\alpha\text{-}BN + 3H_2O$$

Нитрид бора химически инертен. Он не окисляется кислородом до 700 °C, устойчив к действию кислот, но разрушается в горячих растворах щелочей с выделением аммиака.

При взаимодействии аддукта BH_3(ТГФ) с аммиаком образуются белые кристаллы боразана (или амминотригидридоборана) BH_3NH_3. Благодаря высокой теплоте сгорания это вещество может использоваться в топливных элементах. Последовательное действие на него хлороводорода и амида натрия приводит к циклическому тримеру аминоборана — неорганическому аналогу циклогексана (рис. 11.11).

Взаимодействием стехиометрических количеств диборана B_2H_6 и аммиака при 250 °C или литийборогидрида и хлорида аммония может быть получен боразол $(BHNH)_3$ — бесцветная приятно пахнущая жидкость ($t_{кип}$ 55 °C), разлагаемая водой:

$$3LiBH_4 + 3NH_4Cl \rightarrow B_3H_6N_3 + 3LiCl + 9H_2$$

Молекула боразола изоэлектронна бензолу; это неорганический аналог бензола. Различие в электроотрицательности азота и бора, а также разная энергия орбиталей в боразоле приводят к тому,

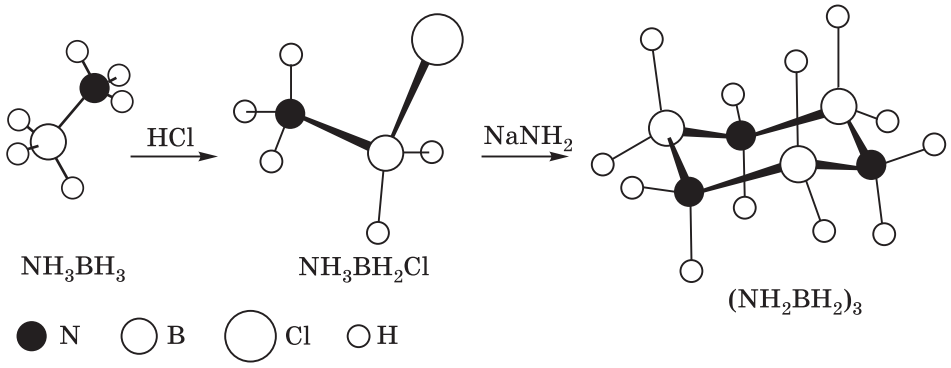
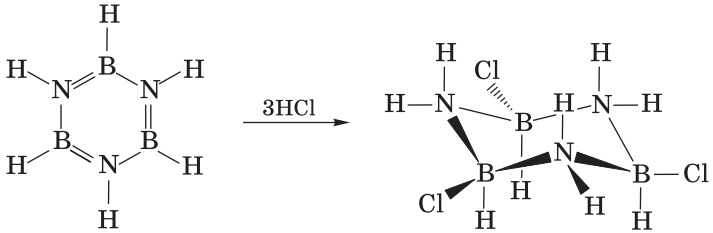


Рис. 11.11. Схема синтеза боразана

что в его циклическом ядре электроны менее делокализованы, чем в ароматической системе бензола; это объясняет высокую реакционную способность боразола. В отличие от бензола боразол способен присоединять хлороводород, превращаясь в циклотрихлоротриборазан, чем-то похожий на трихлорциклогексан:



Электронное сходство группировок —B═N— и —C═C— объясняет существование неорганических аналогов алкенов и алкинов, которые по сравнению с углеводородами обладают еще более высокой реакционной способностью. Более устойчивы их органические производные с разветвленными радикалами (рис. 11.12). Энергия связи B—N, как и энергия связи C—C, возрастает при увеличении кратности связи, т. е. при переходе от sp^3- к sp-гибридизации.

Все тригалогениды металлов 13 группы — легкоплавкие твердые вещества, легко переходящие в газовую фазу и подвергающиеся обратимому гидролизу в водном растворе; исключение — малорастворимые в воде ионные фториды (AlF_3, $t_{пл}$ 1290 °C). Безводный хлорид $AlCl_3$ получают прямым синтезом, взаимодействием алюминия с хлороводородом или восстановительным хлорированием оксида:

$$Al_2O_3 + 3C + 3Cl_2 \xrightarrow{800\ °C} 2AlCl_3 + 3CO$$

Вещество образуется в виде бесцветных чешуек, которые расплываются на воздухе вследствие гидролиза. При нагревании в замкнутой ампуле вещество плавится, а при атмосферном давлении и 183 °C возгоняется. В жидком и газообразном состоянии хлорид алюминия состоит из молекул Al_2Cl_6, в которых два атома алюминия соединены двумя мостиковыми атомами хлора. При высокой температуре в паре присутствуют плоские молекулы $AlCl_3$, строение которых аналогично трихлориду бора. Твердый продукт построен из октаэдров $[AlCl_6]$, соединенных общими ребрами. Подобно галогенидам бора для хлорида алюминия характерна льюисова кислотность, благодаря чему он находит применение как катализатор в органическом синтезе. Сплавлением $AlCl_3$ с хлоридами щелочных металлов получают хлороалюминаты $M_3[AlCl_6]$,

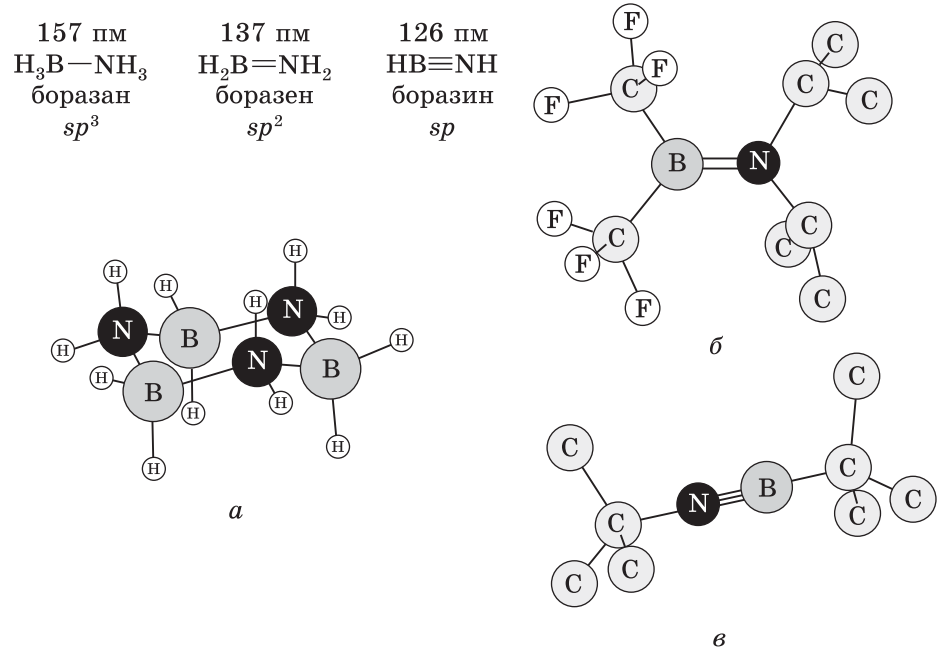


Рис. 11.12. Соединения бора с азотом: циклотриборазан (*а*), диизопропилбистрифторметилборан (*б*), *трет*-бутил-*трет*-бутиламиноборан (*в*)

устойчивые только в отсутствие влаги. Фторидные комплексы алюминия, напротив, могут быть выделены из водного раствора, например:

$$Al(OH)_3 + 3NaHF_2 \rightarrow Na_3[AlF_6]\downarrow + 3H_2O$$

Малорастворимый в воде гексафтороалюминат натрия (криолит) образует бесцветные кристаллы, плавящиеся при 1012 °С.

В отличие от гексафтороалюминатов, хлороалюминаты в водном растворе разлагаются.

Структура безводного трихлорида таллия $TlCl_3$ аналогична структуре хлорида алюминия. Трихлорид таллия представляет собой бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде, и является типичным двухэлектронным окислителем. При слабом нагревании он отщепляет хлор. Продуктом его восстановления является монохлорид TlCl, а также $Tl[TlCl_4]$ и $Tl_3[TlCl_6]$.

Трииодид таллия TlI_3, образующийся по реакции между иодидом TlI и иодом в этаноле или в иодоводородной кислоте, — ионное соединение одновалентного таллия $Tl^+I_3^-$, изоструктурное трииодиду аммония $NH_4^+I_3^-$.

12. ЭЛЕМЕНТЫ 14 ГРУППЫ

12.1. Общая характеристика

В 14 группу входят два типических элемента (углерод C и кремний Si) с конфигурацией основного состояния ns^2np^2 (табл. 12.1) и три элемента семейства германия (германий Ge, олово Sn и свинец Pb; общая электронная конфигурация $(n-1)d^{10}ns^2np^2$), в атомах которых присутствует полностью заполненный d-подуровень предпоследнего электронного слоя. Хотя находящиеся на нем электроны не являются валентными и напрямую не участвуют в образовании связей, они вносят заметный вклад в химию постпереходных элементов этой группы. У элементов семейства германия с ростом порядкового номера усиливается эффект проникновения ns^2-электронной пары под экран $(n-1)d^{10}$-орбиталей, который особенно явно проявляется в химии свинца.

Увеличение атомных радиусов вниз по группе сглаживается вследствие d- и f-сжатия при переходе от Si к Ge и от Sn к Pb. Рост радиуса атомов приводит к увеличению координационных чисел. Так, в кислородных соединениях для углерода характерно КЧ 3, для кремния КЧ 4, для элементов семейства германия КЧ 6.

В ряду C–Pb энергии ионизации демонстрируют тенденцию к уменьшению, что свидетельствует о постепенном переходе от элементов-неметаллов (C, Si, Ge) к элементам-металлам (Sn, Pb). Небольшое увеличение энергии ионизации у свинца, вызванное стабилизацией внешних электронов из-за экранирования внутренними электронными слоями, приводит к уменьшению химической активности по сравнению с оловом.

Для элементов 14 группы наиболее характерны степени окисления –4, +2 и +4, причем низшую степень окисления –4 они имеют в соединениях с металлами, углерод — в соединениях с водородом. Водород по электроотрицательности (2,1) превосходит кремний и элементы семейства германия. Этим объясняется существенное различие химии углеводородов и водородных соединений остальных элементов этой группы. В целом устойчивость степени окисления –4 вниз по группе уменьшается.

Высшая степень окисления +4 характерна для кремния и в меньшей степени для углерода. В ряду Si–Ge–Sn–Pb устойчивость таких соединений постепенно уменьшается, что объясняется усилением экранирования внешних ns^2-электронов. Неорганические соединения свинца(+4) — типичные окислители. Образование четырех ковалентных связей, описываемое моделью sp^3-гибридизации, по мере увеличения энергий орбиталей вниз по группе становится менее выгодным.

Таблица 12.1. Некоторые свойства элементов 14 группы

Свойство	C	Si	Ge	Sn	Pb
Электронная конфигурация	$[He]2s^22p^2$	$[Ne]3s^23p^2$	$[Ar]3d^{10}4s^24p^2$	$[Kr]4d^{10}5s^25p^2$	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$
Атомный радиус, нм	0,077[а]	0,117[а]	0,122[а]	0,140[а]	0,146
Первый потенциал ионизации I_1, кДж/моль	1086	786	760	707	715
Второй потенциал ионизации I_2, кДж/моль	2360	1575	1540	1415	1450
Ионный радиус, нм[б] M^{2+} M^{4+}	0,015	0,040	0,053 0,073	0,069 0,118	0,078 0,119
$E_{св}$(X—X), кДж/моль	347	205	188	151	—
$E_{св}$(X—H), кДж/моль	411	323	285	251	—
$E_{св}$(X—O), кДж/моль[в]	359	445	363	557	398
Электроотрицательность по Полингу	2,5	1,9	2,01	1,7	1,6
Электроотрицательность по Оллреду–Рохову	2,5	1,74	2,02	1,72	1,55

[а] Для структурного типа алмаза.
[б] Для КЧ = 6.
[в] В высшем оксиде.

Для атома свинца sp^3-гибридизация возможна только при образовании связей с высокой степенью ковалентности; поэтому органические соединения свинца(+4), например тетраэтилсвинец $Pb(C_2H_5)_4$, гораздо устойчивее неорганических (PbO_2, $PbCl_4$). Это объясняется тем, что при повышении ионности связи *s*-орбиталь подвергается большему сжатию, чем *p*-орбиталь. Устойчивость соединений со степенью окисления +2 возрастает от кремния вверх и вниз по группе. Особенно устойчивы неорганические соединения свинца(+2).

Вверх по группе энергии связей X—X возрастают, достигая максимума на углероде. Цепи из атомов углерода могут быть практически бесконечной длины, в этом углерод не имеет аналогов. Энергия связи X—O максимальна у кремния, дальнейшее ее уменьшение вниз по группе связано с изменением типа оболочки и возрастанием пирсоновской «мягкости», которая явно проявляется в повышении сродства к сере.

Для углерода благодаря эффективному перекрыванию 2*p*-орбиталей по π-типу характерно образование кратных связей C═O, C═N и C═C; в третьем периоде из-за увеличения размера *p*-орбиталей их перекрывание ухудшается. Поэтому элементы 14 группы образуют оксоанионы разной геометрии: стабилизованный π-связыванием карбонат-ион CO_3^{2} — плоский треугольник, силикат-ион — тетраэдр, германат-ион — тетраэдр, реже октаэдр, станнат-ион — октаэдр.

Необычайная прочность кремнекислородных тетраэдров $[SiO_4]$ сделала кремний важнейшим элементом, формирующим земную кору. Входящие в ее состав кварц, силикаты и алюмосиликаты различаются мотивами соединения этих группировок.

Кремний (29,0%) по распространенности следует за кислородом; углерод (0,023%) занимает 16-е место. Углерод входит в состав многочисленных соединений вокруг нас, прежде всего это карбонаты и органические вещества. Углерод встречается как в свободном виде — уголь, алмаз, графит, так и в виде соединений — карбонаты, углекислый газ, органические вещества. Источники германия, олова и свинца в природе гораздо менее богаты; тем не менее эти элементы не относят к редким. Олово встречается в природе в виде касситерита SnO_2, свинец проявляет большую халькофильность и в природе встречается в виде галенита PbS, входит в состав полиметаллических руд. Германий рассеян, его минералы встречаются редко; в небольших количествах он содержится в полисульфидных рудах, силикатах, каменном и буром углях.

Соединения свинца очень токсичны, так как ионы Pb^{2+} нарушают биосинтез порфиринов и белков и блокируют транспорт РНК. При хроническом отравлении свинец накапливается в костной ткани, замещая кальций.

12.2. Простые вещества

12.2.1. Физические свойства

Для первых трех элементов 14 группы характерны простые вещества с кубической структурой алмаза, где трехмерный каркас образован тетраэдрами X_4. Ее можно формально представить как структуру сфалерита, в которой объединены катионная и анионная подрешетки. Гексагональный аналог алмаза лонсдейлит аналогичным образом может быть выведен из структуры вюрцита.

Тугоплавкий и очень твердый алмаз, образующий бесцветные, сильно преломляющие свет кристаллы в форме октаэдра или додекаэдра, обладает свойствами диэлектрика. Кремний и германий — серые твердые вещества с матовым блеском; это классические полупроводники, причем от кремния к германию и далее по группе ширина запрещенной зоны уменьшается. Имея структуру алмаза, кремний и германий сильно уступают ему по твердости, что объясняется увеличением энтропии. Для углерода термодинамически более устойчива при стандартных условиях слоистая структура графита, где плоские слои связаны $p\pi$–$p\pi$-взаимодействиями (рис. 12.1).

Известны также молекулярные модификации углерода — фуллерены C_n (n = 60, 70, 76, 84 и др.), состоящие из сферических тел, построенных из 12 пятиугольников и ($n-12$) шестиугольников. Фуллерены растворимы в органических растворителях.

Монослой графита (графен) удалось стабилизировать на кремниевой подложке. Углеродные нанотрубки представляют собой графеновые слои, свернутые в один или несколько коаксиальных цилиндров, замкнутых полусферой фуллерена. Наименее устойчив карбин — линейная (одномерная) модификация углерода, которую пока не удалось получить в чистом виде (хотя в литературе имеются сообщения об этом). В настоящее время синтезированы полиины, содержащие цепочку из 44 атомов *sp*-гибридных атомов углерода, стабилизированных на концах объемными трифенилметильными или *трет*-бутильными радикалами.

В ряду элементов 14 группы уменьшение прочности ковалентной связи X—X и уменьшение энергии ионизации приводит к понижению температур плавления и постепенному переходу к металлическому типу решетки простых веществ. С ростом атомного номера элемента координата тройной точки, соответствующей равновесию

$$\text{алмазоподобная модификация} \rightleftarrows \text{жидкость} \rightleftarrows \text{пар}$$

смещается в сторону низких температур и низких давлений (рис. 12.2): алмаз термодинамически устойчив при высоких давлениях и высоких температурах, а алмазоподобное (серое) оло-

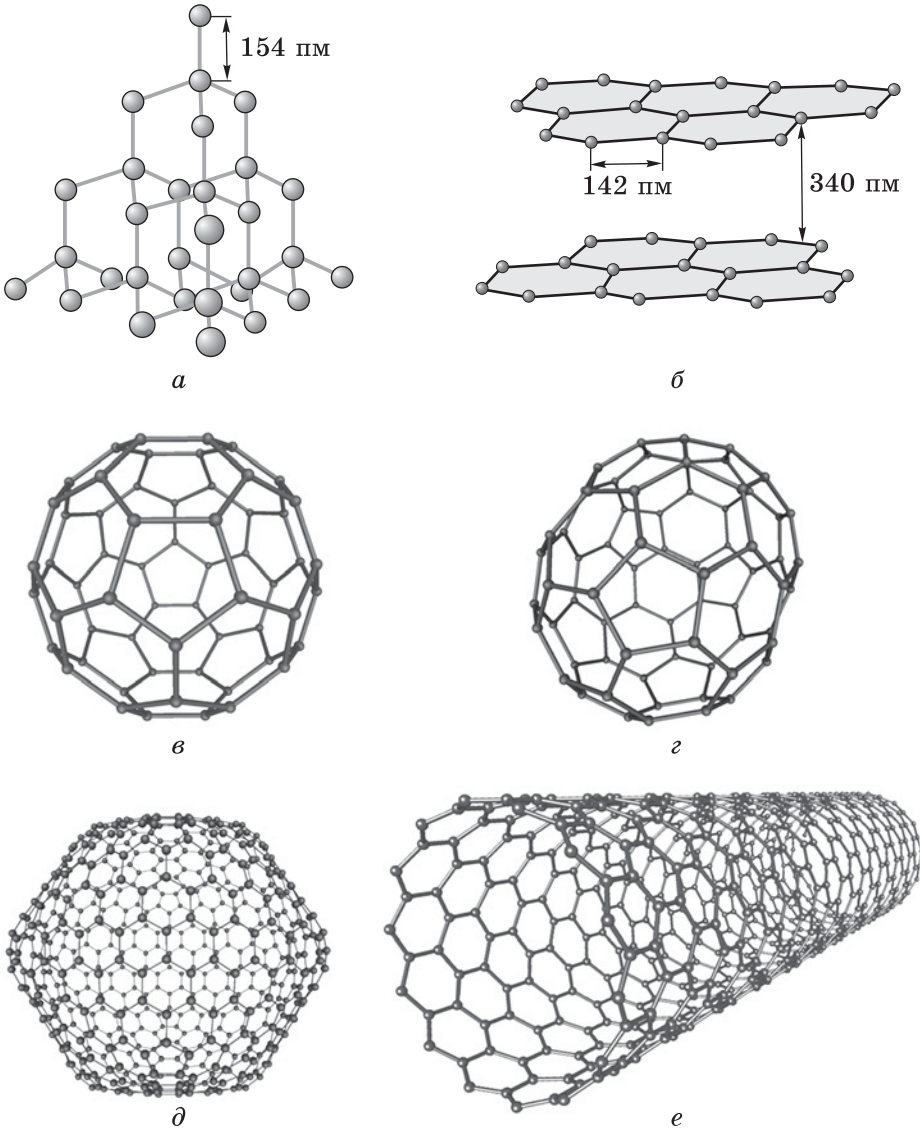


Рис. 12.1. Аллотропные формы углерода: алмаз (*а*), графит (*б*), фуллерен C_{60} (*в*), фуллерен C_{70} (*г*), фуллерен C_{540} (*д*), углеродная нанотрубка (*е*)

во — при низких температурах. При температуре выше 13,2 °C серое олово переходит в тетрагональную β-модификацию со свойствами металла:

$$\underset{\text{серое олово, полупроводник}}{\alpha\text{-Sn}} \rightleftharpoons \underset{\text{белое олово, металл}}{\beta\text{-Sn}}$$

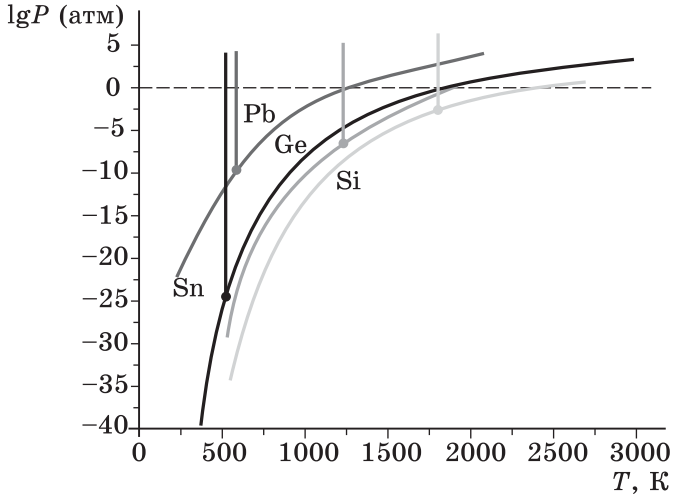


Рис. 12.2. Диаграммы состояния простых веществ элементов 14 группы (углерод исключен)

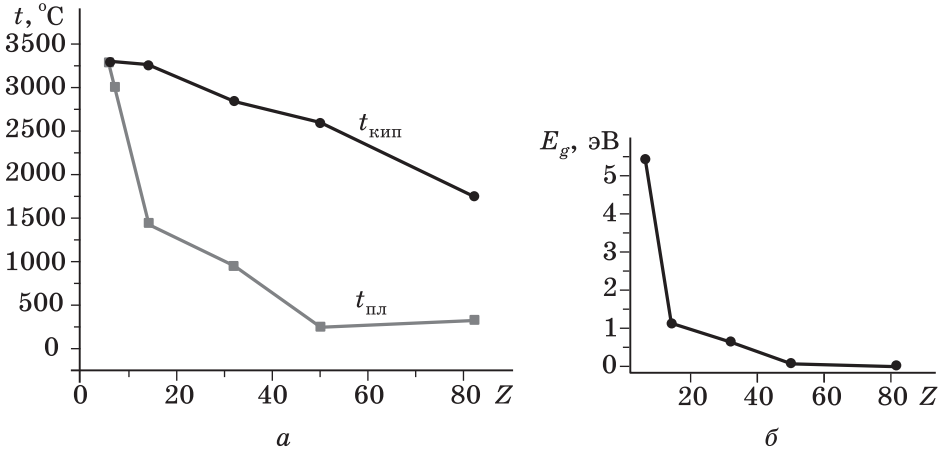


Рис. 12.3. Изменение температур плавления и кипения (*а*) и ширины запрещенной зоны (*б*) простых веществ элементов 14 группы с ростом порядкового номера элемента

При охлаждении происходит обратный процесс («оловянная чума»), который ускоряется внесением затравки серого олова. Свинец имеет металлическую решетку (ГЦК). Олово и свинец — мягкие легкоплавкие металлы (олово — серебристо-белое, свинец — голубовато-серый), что свидетельствует о неполном участии валентных электронов в металлической связи (рис. 12.3).

12.2.2. Химические свойства

Реакционная способность аллотропных модификаций углерода различна. Аморфный углерод — самый реакционноспособный, он содержит разупорядоченные фрагменты структуры графита. Различные формы углерода на воздухе сгорают до углекислого газа, из галогенов взаимодействуют лишь с фтором, с водородом образуют метан.

Таблица 12.2. Свойства простых веществ

Свойство	C	Si	Ge	Sn	Pb
Энтальпия атомизации, кДж/моль	710 (алмаз)	452	372	301	197
Температура плавления, °C	3827 (алмаз, 200 кбар)	1423	945	232	327
Температура кипения, °C	4827	3300	2850	2623	1744
Плотность, г/см^3 (20 °C)	3,51 (алмаз) 2,27 (алмаз)	2,53	5,32	5,77 (α) 7,26 (β)	11,34
Ширина запрещенной зоны, эВ	5,2 (алмаз)	1,12	0,67	0,08 (α)	0
Стандартный электродный потенциал, В $E°(M^{2+}(водн.) + 2ē \rightleftarrows M)$ $E°(M^{4+} + 4ē \rightarrow M)$	— +0,47	— –0,45	0 –0,13	–0,14 0,01	–0,13 +0,78

Кремний, германий и олово не вступают в реакцию с водородом. Они окисляются лишь при сильном нагревании на воздухе, образуя диоксиды $ЭO_2$, зато легко реагируют с галогенами, превращаясь в тетрагалогениды $ЭX_4$. Пропуская сероводород над горячим кремнием и германием, получают сульфиды:

$$Si + 2H_2S \xrightarrow{300\ °C} SiS_2 + 2H_2\uparrow$$

Свинец при нагревании на воздухе плавится, покрываясь желтой коркой оксида PbO, который при дальнейшем нагревании может быть превращен в оранжево-красный сурик Pb_3O_4.

Горячие концентрированные кислоты-окислители переводят углерод и германий в диоксиды. Кремний может быть окислен лишь смесью плавиковой и азотной кислот, причем растворение достигается благодаря одновременному воздействию сильного

окислителя HNO_3 и комплексообразователя HF, который понижает стандартный электродный потенциал восстановителя Si:

$$Si + 4HNO_3 + 6HF \rightarrow H_2[SiF_6] + 4NO_2\uparrow + 4H_2O$$

Азотная кислота окисляет олово в β-оловянную кислоту, а свинец — в нитрат свинца(+2):

$$Sn + 4HNO_3(\text{конц.}) \rightarrow \beta\text{-}H_2SnO_3\downarrow + 4NO_2\uparrow + H_2O$$

$$3Pb + 8HNO_3(\text{разб.}) \rightarrow 3Pb(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

Олово и свинец медленно вытесняют водород из кислот:

$$M + 2HCl \rightarrow MCl_2 + H_2 \qquad M = Sn,\ Pb$$

Однако реакции свинца с серной кислотой препятствует низкая растворимость сульфата. Слабые кислоты эффективно действуют на свинец только в присутствии окислителя:

$$2Pb + 4CH_3COOH + O_2 \rightarrow 2Pb(CH_3COO)_2 + 2H_2O$$

С щелочами реагируют все простые вещества элементов 14 группы, кроме углерода. Легче реакция протекает с кремнием, германий растворяется в присутствии окислителя (H_2O_2), а олово и особенно свинец реагируют медленно:

$$Si + 2NaOH + H_2O \rightarrow Na_2SiO_3 + 2H_2\uparrow$$

$$Ge + 2NaOH + 2H_2O_2 \rightarrow Na_2[Ge(OH)_6]$$

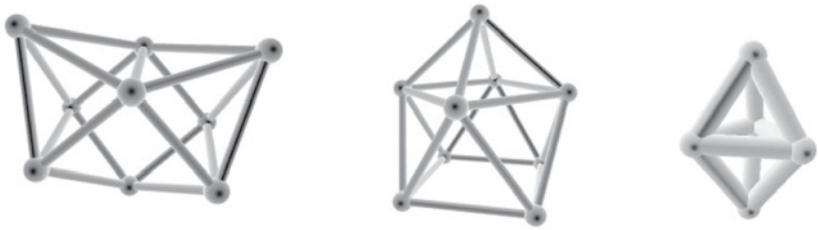
$$Sn + NaOH + 2H_2O \rightarrow Na[Sn(OH)_3] + H_2\uparrow$$

$$Pb + 4NaOH + 2H_2O \rightarrow Na_4[Pb(OH)_6] + H_2\uparrow$$

Кремний и более тяжелые его аналоги образуют с щелочными металлами полиядерные кластерные анионы сложного состава. Так, в силициде натрия Na_4Si_4 присутствуют тетраэдрические анионы Si_4^{4-}, изоэлектронные молекуле белого фосфора.

Для получения металлов из оксидов в качестве восстановителей часто используют уголь и кремний. Высокотемпературная реакция между кварцем и избытком угля приводит к образованию карборунда — карбида кремния SiC. Это вещество имеет структуру алмаза, в которой половина атомов углерода замещена на кремний, из-за чего карборунд необычно тверд и устойчив к действию кислот и щелочей.

При растворении сплавов постпереходных элементов этой группы с щелочными металлами в жидком аммиаке или аминах (этилендиамин, en: $NH_2—CH_2—CH_2—NH_2$) образуются окрашенные растворы, в которых присутствуют кластерные многоатомные ионы Цинтля со связями M—M (рис. 12.4). Некоторые из них выделены в виде солей, представляющих собой желтые,



Sn_9^{3-}, Ge_9^{3-}, Ge_9^{2-} Ge_9^{4-}, Sn_9^{4-} Pb_5^{2-}, Sn_5^{2-}

Рис. 12.4. Некоторые ионы Цинтля

оранжевые или красные кристаллы, разлагающиеся водой и легко окисляющиеся кислородом воздуха:

$$2K + 5Pb + 2en \xrightarrow{NH_3(ж)} [K(en)]_2Pb_5$$

В соли $[Na_4(en)_7]Sn_9$ присутствует полиядерный кластер с геометрией одношапочной квадратной антипризмы. Получены фазы Цинтля с криптандами, например $[K(2,2,2\text{-crypt})]_2Sn_5$, в котором содержится тригонально-бипирамидальный ион Sn_5^{2-}.

12.2.3. Получение

В промышленности аморфный углерод (кокс, сажа, древесный уголь) производят пиролизом каменного угля. Синтез алмазов из графита удается осуществить при высоких температурах и давлении в присутствии катализатора. Фуллерены получают испарением графита в электрической дуге или под действием лазера; для отделения фуллеренов от угольной сажи используют метод экстракции.

Сообщалось о получении волокнистой формы углерода, состоящей из углеродных нитей диаметром 0,2 нм, пиролизом крахмала на железном катализаторе. Каждая нить этого материала представляет собой линейный полимер с кумулированными двойными связями $(=C=)_n$.

Из кварцевого песка кремний можно восстановить углем или металлами. В лаборатории для этого используют алюминий, который берут в избытке:

$$3Na_2SiF_6 + 4Al \rightarrow 2AlF_3 + 2Na_3AlF_6 + 3Si$$

Кремний растворяется в расплаве не вступившего в реакцию алюминия (он неограниченно растворим в жидком алюминии, температура эвтектики 578 °C) и по охлаждении образует кристаллические включения в королькe алюминия, откуда его выделяют обработкой кислотой.

Германий, олово и свинец выделяют из оксидов восстанавлением углем (олово, свинец) или водородом (германий). Свинцовую руду предварительно обжигают.

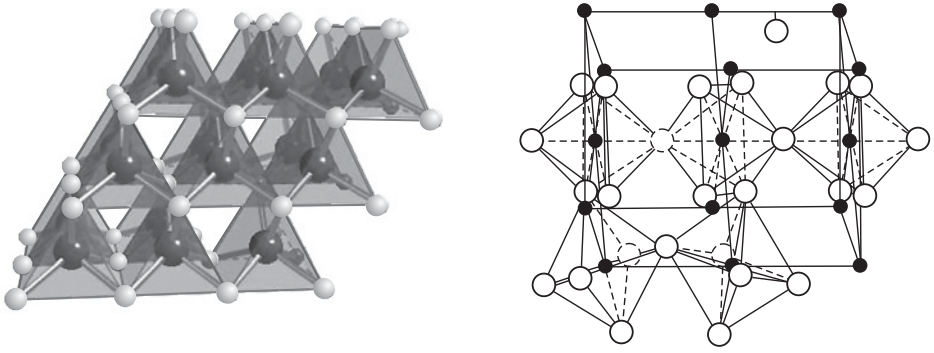
12.3. Соединения с металлами

Карбиды активных металлов имеют ионное строение. В зависимости от типа аниона карбиды делят на метаниды (Be_2C, Al_4C_3 — при гидролизе образуется CH_4), ацетилениды (Li_2C_2, Na_2C_2, Cu_2C_2, CaC_2, BaC_2, Ag_2C_2 и др., при гидролизе дающие C_2H_2) и карбиды более сложного строения (Li_4C_3, Mg_2C_3, Mn_3C, LaC_2 и т. д. — при гидролизе получаются иные газообразные продукты):

$$Mn_3C + 6H_2O \rightarrow 3Mn(OH)_2\downarrow + CH_4\uparrow + H_2\uparrow$$

$$4LaC_2 + 12H_2O \rightarrow 4La(OH)_3\downarrow + 3C_2H_2\uparrow + C_2H_6\uparrow$$

Карбиды переходных элементов четвертой-шестой групп (TiC, NbC, WC, Mo_2C и т. д.) представляют собой соединения включения углерода в кристаллическую решетку металла; это твердые тугоплавкие вещества, устойчивые к действию воды и кислот (рис. 12.5). Состав таких карбидных фаз часто отличен от стехиометрического. Карбид тантала $TaC_{0,89}$ — самое тугоплавкое вещество (плавится без разложения при 3985 °C). На микрофотографиях инструментальных высокотвердых сталей можно обнаружить включения мелких кристаллов карбида вольфрама WC (сплав победит). Карбиды металлов 7–12 групп более реакционноспособны, многие из них разлагаются кислотами. Например, при действии на чугун соляной кислоты растворение карбида железа Fe_3C (цементита) приводит к смеси газообразных и жидких углеводородов. Олово и свинец устойчивых карбидов не образуют.



а *б*

Рис. 12.5. Кристаллические структуры карбида вольфрама WC (*а*) и цементита Fe_3C (*б*)

В структуре силицидов и германидов наряду с одноатомными анионами (Si^{4-} в Mg_2Si) присутствуют циклические анионы (тетраэдры Si_4^{4-} в Na_4Si_4) или слои из атомов неметалла (в $CaSi_2$).

12.4. Водородные соединения и высшие галогениды

Водородные соединения XH_4 известны для всех элементов 14 группы, однако неустойчивый плюмбан PbH_4 не изучен. Вниз по группе восстановительная активность возрастает, а устойчивость этих веществ убывает, поскольку с увеличением атомного радиуса энергия связи X—H уменьшается. Прямым синтезом удается получить только метан, для остальных веществ $\Delta H_f^\circ > 0$, что свидетельствует о легкости их разложения. При стандартных условиях все эти вещества — газы, их температура кипения увеличивается вниз по группе.

Все XH_4 сгорают на воздухе, превращаясь в оксиды:

$$XH_4 + 2O_2 \rightarrow XO_2 + 2H_2O$$

Исходя из энтальпий сгорания, метан — самый реакционноспособный в ряду этих соединений. Однако опытным путем установлено, что метан воспламеняется только при инициировании (поджигание спичкой, введение катализатора), а силан вспыхивает в момент выделения. Метан не взаимодействует с водой, а силан разлагает воду, особенно легко в присутствии щелочи:

$$SiH_4 + 2NaOH + H_2O \rightarrow Na_2SiO_3 + 4H_2\uparrow$$

В отличие от CH_4 и SiH_4 герман GeH_4 проявляет слабо кислотные свойства. В жидком аммиаке он реагирует со щелочными металлами с образованием германидов $MGeH_3$.

Почему же метан и другие углеводороды устойчивы? Причины здесь кинетические. Атом углерода, находящийся в центре тетраэдра, надежно защищен от атаки, и у него нет вакантных орбиталей, чтобы образовывать устойчивые интермедиаты. Связь C—H — малополярная, с небольшим избытком электронной плотности на атоме углерода. Связь Si—H в силане более ионная, с избыточной электронной плотностью на водороде. Атом кремния способен повысить свое координационное число до 6, задействовав вакантные *d*-орбитали при образовании интермедиата.

Силан, герман и станнан образуют гомологические ряды, подобные ряду метана C_nH_{n+2}. Однако от Si к Sn устойчивость водородных соединений уменьшается и соответствующий гомологический ряд укорачивается: для Si $n = 14$, для Ge $n = 9$, для Sn $n = 2$.

Первоначально силан был получен кислотным гидролизом силицида магния, однако продукт оказывается загрязненным гомологами. В настоящее время водородные соединения получают действием алюмогидрида лития на безводные галогениды.

Тетрагалогениды — летучие вещества с ковалентным типом связи, термодинамически неустойчивые при гидролизе:

$$SiCl_4 + 3H_2O \rightarrow H_2SiO_3\downarrow + 4HCl$$

Исключение составляют тетрафториды олова и свинца, имеющие полимерное строение; это твердые тугоплавкие порошки (рис. 12.6).

Галогениды углерода нерастворимы в воде и с ней не взаимодействуют, что объясняется кинетическими причинами. Устойчивость к гидролизу тетрагалогенидов возрастает от SiX_4 к PbX_4. Так, хлорид кремния и хлорид германия разлагаются водой необратимо, хлорид олова сильно дымит на воздухе, но из кислых растворов кристаллизуются его гидраты, например $SnCl_4 \cdot 5H_2O$, в котором две молекулы воды включены во внутреннюю сферу, $[SnCl_4(H_2O)_2] \cdot 3H_2O$. Хлорид свинца(+4) может быть выделен из охлажденного водного раствора действием концентрированной серной кислоты. Окислительные свойства галогенидов возрастают вниз по 14 группе.

При восстановлении $SiCl_4$ водородом или при взаимодействии кремния с хлороводородом образуется летучая жидкость — силикохлороформ $SiHCl_3$, необратимо реагирующий с водой:

$$SiHCl_3 + 3H_2O \rightarrow H_2SiO_3 + 3HCl + H_2\uparrow$$

При сильном нагревании силикохлороформ разлагается на Si, HCl и H_2, что используют для нанесения покрытий из кристаллического кремния.

Гидролизом диметилдихлорсилана Me_2SiCl_2 получают различные силиконы — полимеры, в которых диметилсилильные группы связаны через мостиковые атомы кислорода: $(—O—SiMe_2—)_n$.

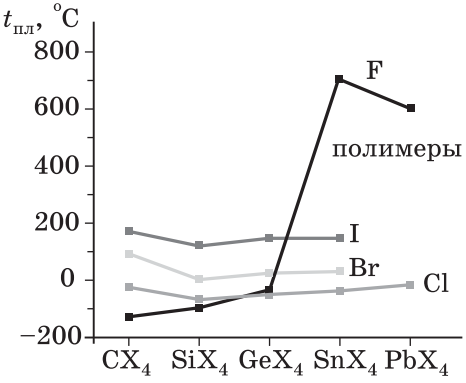


Рис. 12.6. Зависимость температуры плавления тетрагалогенидов элементов 14 группы от природы галогена и порядкового номера элемента

12.5. Оксиды, гидроксиды, соли, комплексные соединения

Стабильность оксидов и гидроксидов элементов 14 группы соответствует общим тенденциям изменения устойчивости соединений этих элементов со степенью окисления +2 и +4. Из монооксидов XO самый устойчивый PbO, а из диоксидов — SiO_2. Монооксид кремния SiO неустойчив к окислению и относится к несолеобразующим оксидам[1]. Оксиды GeO, SnO и PbO амфотерные (рис. 12.7). Диоксиды углерода и кремния проявляют кислотные свойства, в семействе германия все диоксиды амфотерные, причем вниз по группе их кислотность уменьшается.

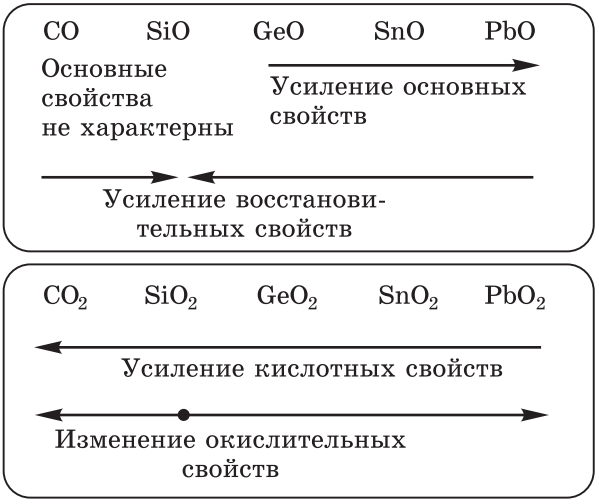


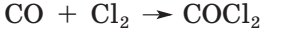
Рис. 12.7. Закономерности изменения некоторых свойств оксидов элементов 14 группы

12.6. Углерод

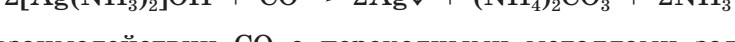
Благодаря высокой устойчивости кратных связей оксиды углерода CO и CO_2 имеют молекулярное строение. В молекуле CO имеется тройная связь, характеризующаяся наличием локализованной на углероде неподеленной пары электронов и низкой энергией вакантной МО. Эти две орбитали являются граничными и обуславливают высокую реакционную способность вещества. Благодаря наличию свободной электронной пары угарный газ проявляет восстановительные свойства: при нагревании окисляется кислородом

[1] Получен конденсацией пара при нагревании SiO_2 и Si. Коричневый порошок, растворим в HF. При нагревании диспропорционирует.

и хлором, восстанавливает многие металлы из оксидов, выделяет серебро из аммиаката:

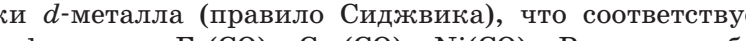


$$CO + Cl_2 \rightarrow COCl_2$$



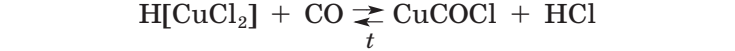
$$2[Ag(NH_3)_2]OH + CO \rightarrow 2Ag\downarrow + (NH_4)_2CO_3 + 2NH_3$$

Во взаимодействии CO с переходными металлами задействованы как ВЗМО, так и НВМО. Образующиеся при этом карбонилы представляют собой летучие жидкости или твердые вещества. Их состав определяется из условия устойчивости 18-электронной оболочки *d*-металла (правило Сиджвика), что соответствует, например, формулам $Fe(CO)_5$, $Co_2(CO)_8$, $Ni(CO)_4$. Во всех карбонилах молекулы CO связаны с одним или несколькими атомами металла через атом углерода. Солянокислый раствор хлорида меди(+1), содержащий комплексную кислоту $H[CuCl_2]$, обратимо поглощает CO, а при кипячении из раствора выделяется угарный газ:



$$H[CuCl_2] + CO \underset{t}{\rightleftarrows} CuCOCl + HCl$$

В лаборатории угарный газ получают дегидратацией муравьиной или щавелевой кислоты концентрированной H_2SO_4:



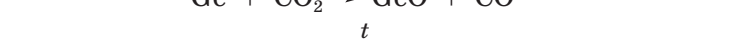
$$HCOOH \xrightarrow{H_2SO_4(конц.)} CO\uparrow + H_2O$$

$$H_2C_2O_4 \xrightarrow{H_2SO_4(конц.)} CO\uparrow + CO_2\uparrow + H_2O$$

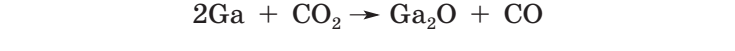
В промышленности обычно используют не чистый CO, а синтез-газ ($CO + H_2$), получаемый конверсией угля или природного газа.

Углекислый газ CO_2 состоит из линейных молекул O═C═O с двойными связями C═O, характеризующимися высокой энергией. При высокой температуре и высоком давлении это вещество способно образовывать атомную решетку, каждый атом углерода в которой связан с четырьмя мостиковыми атомами кислорода. В настоящее время получена даже «стеклофаза» на основе CO_2, строение ее аналогично кварцевому стеклу. Для углекислого газа нехарактерны окислительные свойства, они проявляются только при высоких температурах (700 °C):

$$CO_2 + C \rightarrow 2CO$$

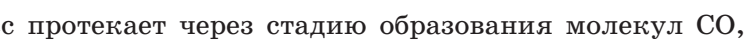


$$Ge + CO_2 \xrightarrow{t} GeO + CO$$



$$2Ga + CO_2 \xrightarrow{t} Ga_2O + CO$$

Реакция углекислого газа с металлами первой и второй групп приводит к восстановлению до угля:



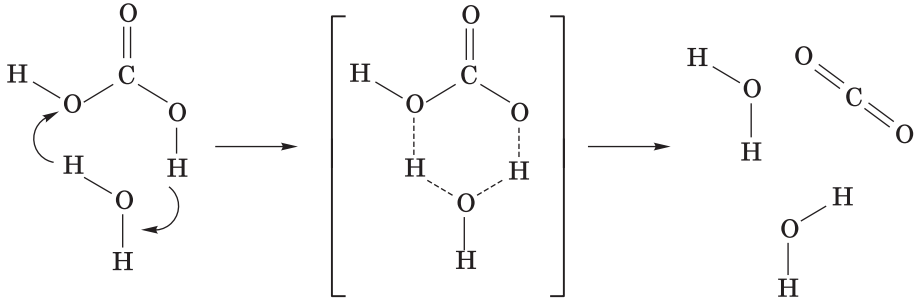
$$Li + CO_2 \rightarrow Li_2O + C$$

Процесс протекает через стадию образования молекул CO, адсорбированных на поверхности металла.

В воде углекислый газ находится в основном в виде сольватированных молекул $CO_2 \cdot aq$ и лишь незначительная часть (~0,3%) — в форме слабой неустойчивой в водном растворе угольной кислоты H_2CO_3 ($pK_{a1} = 6{,}4$; $pK_{a2} = 10{,}3$). В свободном виде угольную кислоту удалось выделить при проведении нейтрализации гидрокарбоната калия хлороводородом в замороженном метаноле. При медленном нагревании до 27 °C молекулы H_2CO_3 переходят в газовую фазу:

$$KHCO_3(т) + HCl(т) \rightarrow KCl(т) + H_2CO_3\uparrow$$

Распад молекул H_2CO_3 сильно ускоряется в присутствии воды:

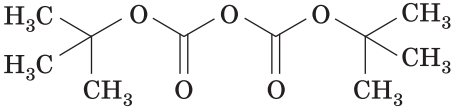


Карбонат-ион CO_3^{2-} имеет форму правильного плоского треугольника, стабилизированного делокализованной системой π-связей, поэтому, в отличие от борат-ионов, карбонат-ионы не склонны к конденсации. В растворах карбонат-ион находится в равновесии с гидрокарбонат-ионом:

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + OH^- \qquad K = 2{,}1 \cdot 10^{-4}$$

Из растворов, содержащих эквимолярные количества гидрокарбонат- и карбонат-ионов, кристаллизуется минерал трона $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$, в структуре которого атом водорода расположен симметрично относительно двух карбонат-ионов $[O_2C—O...H...O—CO_2]^{3-}$.

Дикарбонат-ион $C_2O_5^{2-}$ в растворах не зафиксирован, хотя получены его производные (сложные эфиры), из которых наиболее известен ди-*трет*-бутилдикарбонат:



Лишь карбонат натрия ($t_{пл}$ 852 °C) и карбонаты более тяжелых щелочных металлов плавятся без разложения. Остальные соли при нагревании разлагаются на оксид металла (если оксид термически устойчив) и углекислый газ. Чем больше радиус ка-

тиона металла и жестче его электронная оболочка, тем большую температуру выдерживает соль. Карбонаты трехзарядных катионов известны только для лантана и *f*-элементов. Твердые гидрокарбонаты образуют щелочные металлы, таллий(+1) и аммоний.

12.7. Кремний

Структурной единицей подавляющего большинства кислородных соединений кремния является тетраэдр $[SiO_4]$, в котором атом кремния образует четыре прочные одинарные связи. Это делает кислородные соединения Si(+4) очень устойчивыми к восстановлению. Разнообразие силикатов объясняется возможностью объединения тетраэдров $[SiO_4]$ не только в димеры, тетрамеры и т. д., но и в протяженные цепочечные, слоистые или каркасные структуры (рис. 12.8).

Оксид кремния SiO_2 образует несколько полиморфных модификаций. Самая известная из них кварц — тугоплавкое, твердое вещество, устойчивое к действию многих реагентов. Сравнение структурной единицы $[SiO_4]$ с формулой кварца подсказывает, что каждый атом кислорода в тетраэдре $[SiO_4]$ принадлежит двум атомам кремния, образуя трехмерный структурный каркас. При нагревании происходят полиморфные превращения кварца, сопровождаемые структурными изменениями в каркасе:

$$\text{кварц} \xrightarrow{870\ ^\circ C} \text{тридимит} \xrightarrow{1470\ ^\circ C} \text{кристобалит} \xrightarrow{1710\ ^\circ C} \text{расплав}$$

Лишь при высокой температуре и давлении образуется стишовит со структурой рутила и КЧ кремния, равным 6. Он на 60% плотнее кварца.

Кислотные свойства оксида кремния проявляются в реакциях с растворами и расплавами щелочей, при сплавлении с оксидами и карбонатами, например:

$$SiO_2 + CaCO_3 \rightarrow CaSiO_3 + CO_2\uparrow$$

Оксид кремния(+4) реагирует с плавиковой кислотой с образованием комплексной гексафторокремниевой кислоты H_2SiF_6:

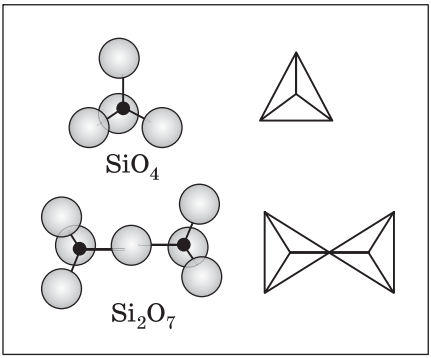
$$SiO_2 + 6HF(р\text{-}р) \rightarrow H_2SiF_6 + 2H_2O$$

При прокаливании кварца с метафосфорной кислотой образуется дифосфат SiP_2O_7, в котором атомы Si имеют КЧ = 6:

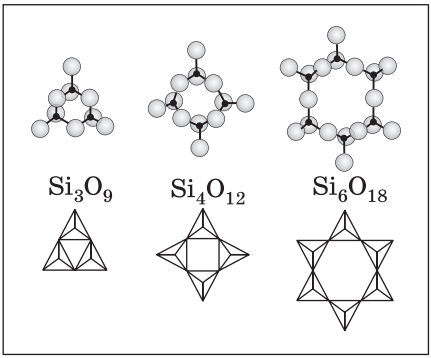
$$SiO_2 + 2HPO_3 \rightarrow SiP_2O_7 + H_2O$$

При высоких температурах оксид кремния SiO_2 в присутствии угля регирует с хлором:

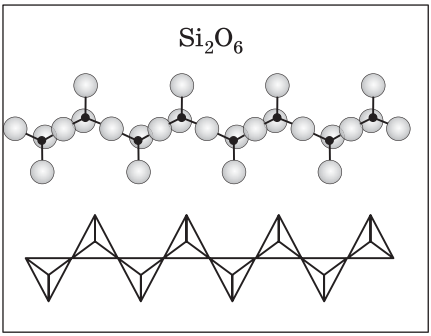
$$SiO_2 + 2C + 2Cl_2 \rightarrow SiCl_4 + 2CO$$



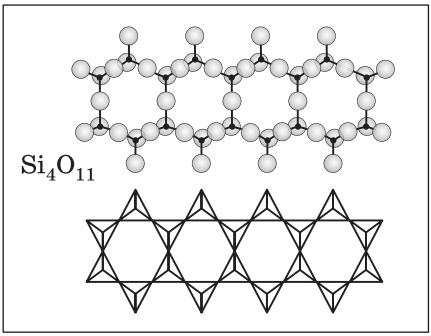
а



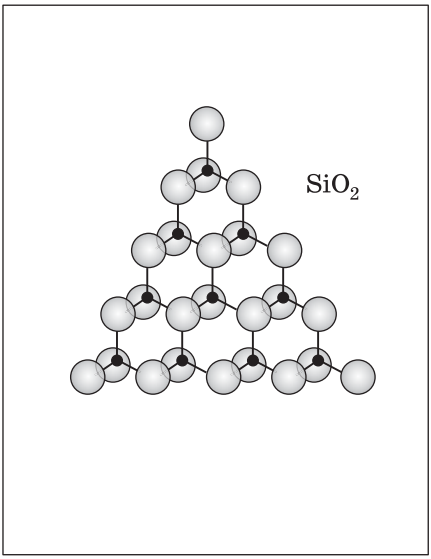
б



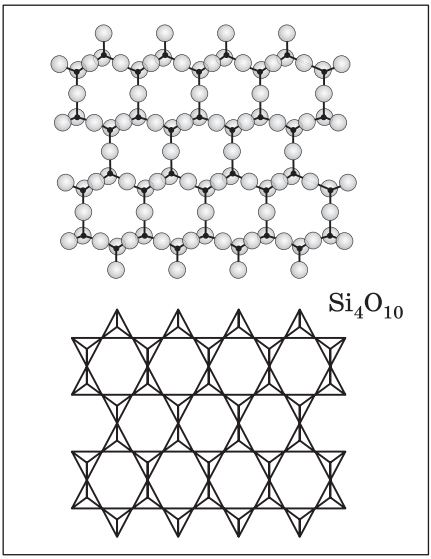
в



г



д



е

Рис. 12.8. Разнообразие силикатов: островные (*а*), островные циклические (*б*), цепочечные (*в*), ленточные (*г*), каркасные (*д*), слоистые (*е*)

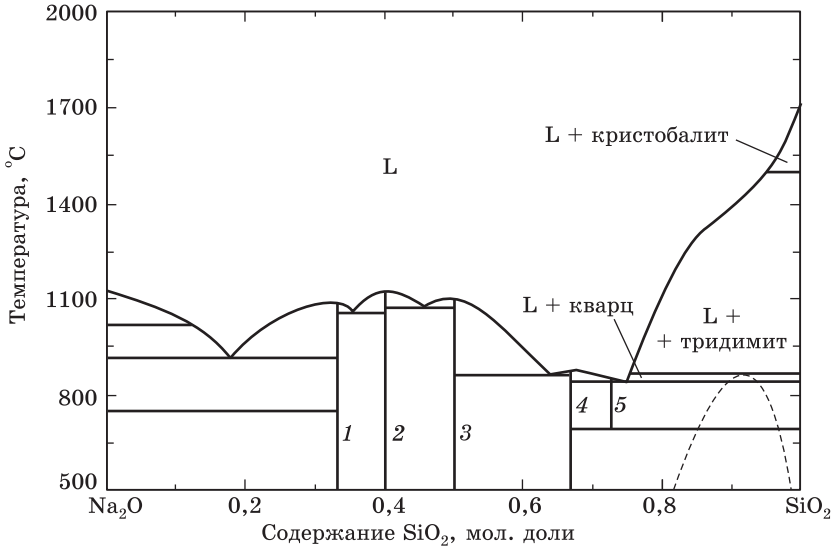


Рис. 12.9. Фазовая диаграмма системы Na_2O–SiO_2: *1* — Na_4SiO_4, *2* — $Na_6Si_2O_7$, *3* — Na_2SiO_3, *4* — $Na_2Si_2O_5$, *5* — $Na_6Si_8O_{19}$

и может быть восстановлен углеродом, активными металлами, водородом:

$$SiO_2 + 2H_2 \xrightarrow{1100\ ^\circ C} Si + 2H_2O$$

Очень слабая ортокремниевая кислота H_4SiO_4 (pK_{a1} = 9,9) известна только в сильноразбавленных растворах (<0,01%). При попытке их концентрирования происходит поликонденсация и образуется аморфный осадок переменного состава, условно обозначаемый формулой H_2SiO_3, хотя он содержит множество различных форм. Спеканием гидроксида натрия с кремнеземом SiO_2 может быть получена средняя соль ортокремниевой кислоты Na_4SiO_4 наряду с другими силикатами и метасиликатом Na_2SiO_3, в котором кремнекислородные тетраэдры образуют слои (рис. 12.9).

В водном растворе ортосиликат Na_4SiO_4 полностью гидролизуется, образуя дигидросиликат $Na_2H_2SiO_4$ (раньше условно обозначаемый $Na_2SiO_3 \cdot H_2O$ или даже Na_2SiO_3), а также разнообразные продукты поликонденсации силикат-ионов. Некоторые из продуктов гидролиза ортосиликата удалось выделить в индивидуальном виде. Экстракцией тетрагидрофураном подкисленного раствора Na_2SiO_3 получен раствор низших кремниевых кислот, которые обработкой триметилхлорсиланом можно перевести в эфиры:

$$-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-OH + Me_3SiCl \rightarrow -\overset{|}{\underset{|}{Si}}-OSiMe_3 + HCl$$

Строение многих эфиров кремниевых кислот изучено. Было показано, что наряду с димерами, тримерами, тетрамерами в них

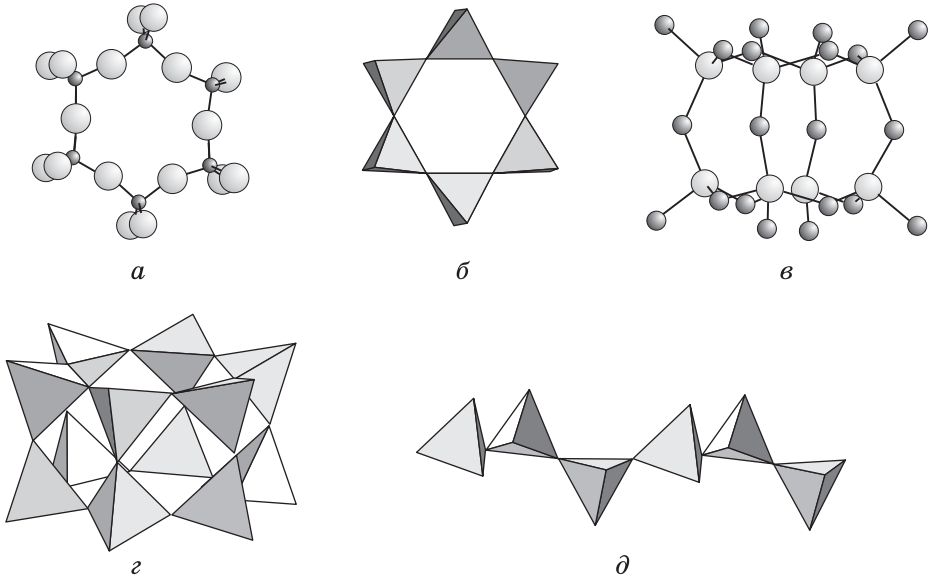


Рис. 12.10. Строение анионов некоторых циклических и цепочечных силикатов, которые также существуют в водном растворе: $Si_6O_{18}^{12-}$ (*а*, *б*), $Si_8O_{20}^{8-}$ (*в*), $Si_{12}O_{30}^{12-}$ (*г*), $Si_6O_{17}^{10-}$ (*д*)

присутствуют и сложные по составу анионы (рис. 12.10), в которых атомы кремния связаны через кислород в циклы и полиэдры (тригональная призма, куб). В растворе эти частицы частично протонированы, гидратированы и соединены системой водородных связей, что придает растворам силикатов высокую вязкость.

При действии на подкисленный раствор силиката молибдатом аммония возникает желтое окрашивание, вызванное образованием гетерополианиона $[SiMo_{12}O_{42}]^{8-}$.

При попадании в крепкий раствор силиката натрия кристаллов солей, подвергающихся гидролизу, образуются полые структуры — трубки; наблюдается рост так называемого «неорганического сада» (рис. 12.11). Этот впечатляющий эксперимент объясняется тем, что слои кремниевых кислот действуют как мембраны с полупроницаемыми свойствами: рост «сада» вызван явлением осмоса из-за разной концентрации внутри и снаружи мембраны.

12.8. Германий

Химия германия во многом близка химии кремния, хотя имеет особенности. Оксид GeO_2 слабоамфотерен с явным преобладанием кислотных свойств. Это вещество изоструктурно кварцу, но у GeO_2 энергия кристаллической решетки настолько меньше,

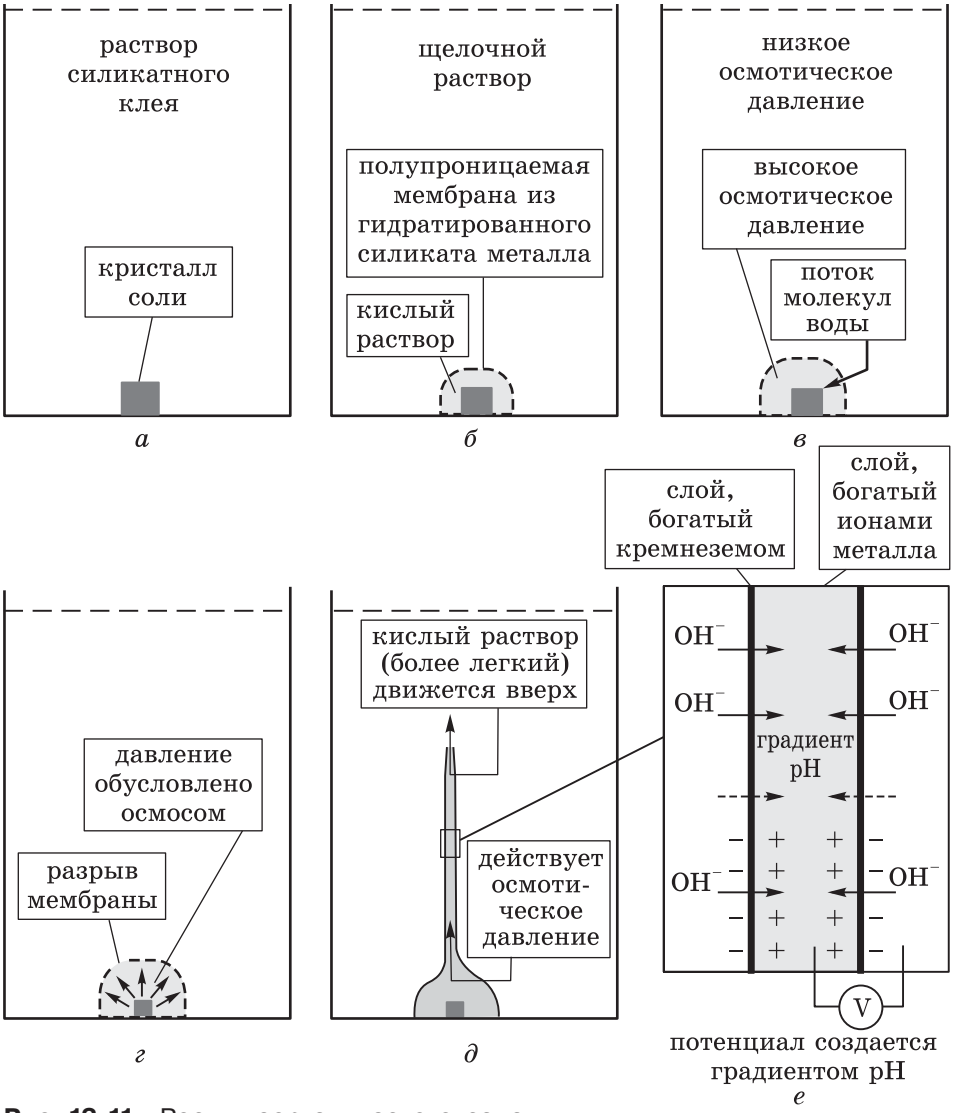
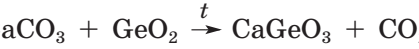


Рис. 12.11. Рост «неорганического сада»

что не препятствует его растворению в горячей воде. Германиевая кислота H_2GeO_3 ($pK_{a1} = 9{,}01$) по внешнему виду напоминает кремниевую и представляет собой смесь различных форм. В растворах щелочей образуются германаты, содержащие оксо- и гидроксогруппы: $[GeO(OH)_3]^-$, $[GeO_2(OH)_2]^{2-}$, $[(Ge(OH)_4)_8(OH)_3]^{3-}$. У германия в соединениях преобладает КЧ 4, однако в некоторых анионах присутствуют атомы германия в октаэдрическом окружении $Cs_2[Ge(OH)_6]$. Твердые германаты имеют островное строение (K_4GeO_4 с тетраэдрическими анионами), каркасную структуру ($CaGeO_3$ со структурой перовскита) или представляют собой кар-

касные полимеры (например, $(NH_4)_2Ge_7O_{15}$), построенные наподобие цеолитов. В них катионы расположены в пустотах каркаса.

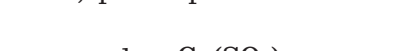
Метагерманаты получают спеканием:



$$CaCO_3 + GeO_2 \xrightarrow{t} CaGeO_3 + CO_2\uparrow$$

В отличие от кремния германий испытывает в растворе большее сродство к «мягким» центрам — галогенам (Cl, Br, I), сере, селену. Так, свежеосажденная германиевая кислота, в противоположность кремниевой, растворяется в HCl с образованием хлорогерманатов.

Германий образует сульфат $Ge(SO_4)_2$ ковалентной природы, необратимо разлагающийся водой; известны также его оксалатные комплексы:



$$GeO_2 + 2H_2C_2O_4 + K_2C_2O_4 \rightarrow K_2[Ge(C_2O_4)_3] + 2H_2O$$

При восстановлении германиевой кислоты горячей концентрированной фосфорноватистой кислотой H_3PO_2 в свежеприготовленном растворе обнаруживаются ионы германия(+2), форма существовования которых неизвестна; примерно через час их количество уменьшается вдвое. При действии на этот раствор аммиака осаждается желтый гидроксид $Ge(OH)_2$, легко отдающий воду с образованием черного оксида GeO. Коммерчески доступен сольват $GeCl_2$(dioxane), который получают взаимодействием тетрахлорида германия с германием в диоксане (dioxane). Его используют для получения комплексов германия(+2) с порфиринами и другими лигандами. Все соединения германия(+2) очень сильные восстановители, хотя их действие иногда кинетически заторможено. Например, восстановление железа(+3) ионами германия(+2) эффективно происходит только в присутствии ионов меди даже при их концентрации 10^{-7} моль/л.

12.9. Олово

Хотя олово, подобно вышестоящим элементам 14 группы, наиболее устойчиво в высшей степени окисления, оно может быть легко восстановлено в растворе до степени окисления +2.

Черный оксид SnO ($t_{пл}$ 1080 °C, тетрагональная структура PbO) и его гидроксоформы амфотерны, в кислой среде образуются соли олова(+2), а в щелочной — гидроксостаннаты. В растворах преобладает ион $[Sn(OH)_3]^-$ с тетраэдрической геометрией, причем в одной из вершин тетраэдра локализована неподеленная пара электронов. Такое строение обуславливает стереохимию всех соединений олова(+2).

Соли Sn(+2) в водных растворах сильно гидролизованы до различных катионных форм, преобладает ион $[Sn_3(OH)_4]^{2+}$. Поэтому неудивительно, что при повышении pH (при добавлении NH_3, CO_3^{2-}, HCO_3^-) осаждается оксогидроксид $Sn_3O_2(OH)_2$, в котором присутствуют частицы $Sn_6O_4(OH)_4$, объединенные между собой водородными связями:

$$3SnSO_4 + 6NH_3 + 4H_2O \rightarrow Sn_3O_2(OH)_2\downarrow + 3(NH_4)_2SO_4$$

Это вещество представляет собой белый студенистый осадок, легко растворимый как в кислотах ($pK_{b1} = 10{,}34$), так и в щелочах. В учебной литературе его состав принято записывать упрощенной формулой $Sn(OH)_2$.

Гидроксостаннаты(+2) неустойчивы к диспропорционированию и при кипячении раствора постепенно переходят в станнаты(+4):

$$2[Sn(OH)_3]^- \rightarrow [Sn(OH)_6]^{2-} + Sn$$

Соединения олова(+2) в растворах — сильные восстановители: они легко окисляются на воздухе, восстанавливают соли ртути и висмута до металлов, а сернистый газ — до серы:

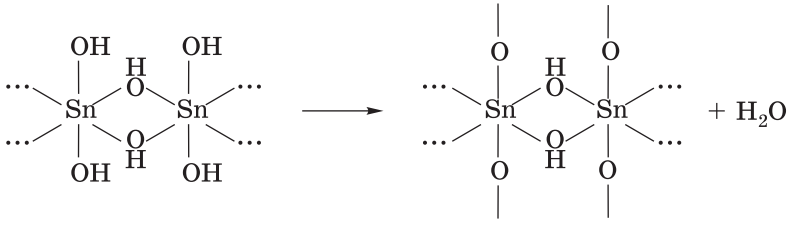
$$3Na[Sn(OH)_3] + 2Bi(NO_3)_3 + 9NaOH \rightarrow$$
$$\rightarrow 2Bi\downarrow + 3Na_2[Sn(OH)_6] + 6NaNO_3$$

$$2SnCl_2 + SO_2 + 8HCl \rightarrow 2H_2[SnCl_6] + S + 2H_2O$$

Высший оксид SnO_2 — белое тугоплавкое ($t_{пл}$ 1630 °C) вещество со структурой рутила, не растворяется в водных растворах кислот и щелочей. Сплавление с щелочью приводит к станнатам (Na_2SnO_3), существующим в сильнощелочных водных растворах в виде гидроксокомплексов ($Na_2[Sn(OH)_6]$); при подкислении этих растворов образуется белый осадок оловянной кислоты:

$$Na_2[Sn(OH)_6](р\text{-}р) + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3(р\text{-}р) + SnO_2 \cdot nH_2O\downarrow$$

Свежеосажденный осадок (α-оловянная кислота, $n \geqslant 2$) растворяется в кислотах ($pK_{b1} = 10{,}68$) и щелочах. При стоянии или слабом нагревании α-оловянная кислота переходит в менее богатую водой β-оловянную кислоту ($n \approx 1$), растворимую только в расплавах щелочей:



α-$Sn(OH)_4$ β-H_2SnO_3

Пониженная реакционная способность β-формы объясняется процессами поликонденсации, приводящими к уменьшению числа поверхностных активных OH-групп в результате образования прочных связей Sn—O—Sn.

β-Оловянную кислоту можно перевести в растворимое состояние, подвергнув ее дегидратации, а затем сплавив полученный оксид с щелочными (KOH, K_2CO_3) или кислотными ($K_2S_2O_7$) реагентами либо путем хлорирования смеси с углем.

Катионные формы олова(+4), например сульфат $Sn(SO_4)_2$ (получают растворением олова в олеуме) и нитрат $Sn(NO_3)_4$, в воде нацело гидролизуются. В солянокислых растворах олово(+4) присутствует в виде смешанных оксохлоридных или гидроксохлоридных комплексов $[Sn_3O_2Cl_9]^-$, $[SnCl_3(OH)_2(H_2O)]^-$ и т. д. При низком pH и высокой концентрации хлорид-ионов они превращаются в гексахлоростаннаты $[SnCl_6]^{2-}$. При формальной записи уравнения реакции окисления олова(+2) в солянокислом растворе продуктом окисления принято считать гексахлоростаннат.

12.10. Свинец

Оксид PbO существует в природе в виде двух минералов: красная тетрагональная модификация (свинцовый глёт), выше 489 °C переходит в желтую ромбическую — массикот. Обе модификации PbO образованы из соединенных общими вершинами пирамид $[PbO_4]$. Они амфотерны, но проявляют преимущественно основные свойства, легко растворяясь в кислотах; реагируют с щелочами лишь при pH > 13 с образованием гидроксоплюмбатов(+2) $[Pb(OH)_6]^{4-}$. Реагируют с щелочами и некоторые нерастворимые соли свинца, карбонат и сульфат. Эффект проникновения 6*s*-электронов под экран 5*d*-оболочки приводит к тому, что в соединениях свинца(+2) электронная пара не всегда стерически выражена.

Соли свинца(+2) (растворимы в воде нитрат и ацетат) гидролизованы в меньшей степени, чем соли олова(+2), однако и в этом случае в растворе присутствуют разнообразные катионные формы: $[Pb_3(OH)_4]^{2+}$, $[Pb_4(OH)_4]^{4+}$, $[Pb_6O(OH)_6]^{4+}$, $[Pb_6(OH)_8]^{4+}$ (рис. 12.12). При повышении pH до нейтрального выпадает белый осадок оксогидроксида $Pb_3O_3(OH)_2$, построенный аналогично оксогидроксиду олова, но значительно превосходящий его по основности (pK_{b1} = 4,38).

При действии на растворы солей свинца горячим раствором карбоната натрия образуется осадок основных солей, по составу примерно соответствующий минералу гидроцерусситу $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$. Из высушенного осадка можно приготовить порошок белого пигмента, известного как свинцовые белила.

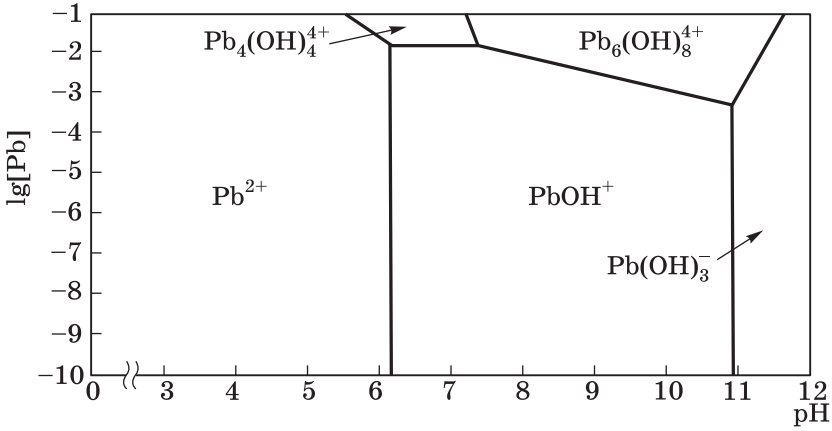


Рис. 12.12. Формы существования свинца(+2) в водном растворе при разных pH

Приведем старинный рецепт свинцовых белил: «в кипящий раствор ацетата свинца (свинцового «сахара») добавить при перемешивании порошок глёта (PbO) и пропустить углекислый газ; после отстаивания белый осадок основных солей отделить декантацией»:

$$Pb(CH_3COO)_2 + 2PbO + 2CO_2 + 2H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow Pb_3(OH)_2(CO_3)_2\downarrow + 2CH_3COOH$$

Слабокислая среда не препятствует образованию осадка, по-видимому, из-за того, что энергия кристаллической решетки гидроцеруссита высокая, а его растворимость очень низкая (ПР $1{,}4 \cdot 10^{-47}$). Низкую растворимость имеет и сульфид свинца PbS (ПР $1{,}6 \cdot 10^{-28}$); именно с образованием PbS связано потемнение свинцовых белил на воздухе. Средний карбонат свинца $PbCO_3$ (минерал церуссит, ПР $1{,}6 \cdot 10^{-14}$) осаждают раствором гидрокарбоната натрия, насыщенным углекислым газом. При кипячении в содовом растворе средний карбонат $PbCO_3$ постепенно переходит в основную соль.

Соединения Pb(+2) устойчивы на воздухе и проявляют восстановительные свойства лишь в присутствии сильных окислителей:

$$Pb(CH_3COO)_2 + Cl_2 + 4KOH \rightarrow PbO_2\downarrow + 2KCl + 3CH_3COOH + 2H_2O$$

При проведении реакции выпадает бурый осадок высшего оксида PbO_2. Это вещество существует в двух полиморфных формах: ромбической α-PbO_2 и тетрагональной β-PbO_2 со структурой рутила; обе они состоят из октаэдров [PbO_6]. Диоксид свинца — сильный окислитель; смесь его с серой легко загорается, в сернистом газе самораскаляется, превращаясь в сульфат. Диоксид свинца

нерастворим в кислотах, но в кислой среде медленно окисляет воду, выделяя из нее кислород:

$$2PbO_2 + 4HNO_3 \rightarrow 2Pb(NO_3)_2 + O_2\uparrow + 2H_2O$$

В сильнощелочной среде диоксид свинца образует гидроксокомплексы $[Pb(OH)_6]^{2-}$, с основными оксидами дает плюмбаты(+4), например Ca_2PbO_4. Интересно, что плюмбаты(+4), в отличие от менее устойчивого диоксида, могут быть получены при окислении глёта кислородом воздуха:

$$4CaCO_3 + 2PbO + O_2 \xrightarrow{t} 2Ca_2PbO_4 + 4CO_2$$

При небольшом нагревании PbO_2 выделяет кислород, превращаясь в ярко-оранжевый сурик Pb_3O_4. В его структуре присутствуют цепи из соединенных ребрами октаэдров $[PbO_6]$, как и в β-PbO_2. Между цепями располагаются ионы Pb^{2+}, образующие пирамиды $[PbO_3]$, в вершинах которых находятся неподеленные электронные пары. Формально сурик можно рассматривать как плюмбат свинца. Это можно доказать, обработав его азотной или ледяной уксусной кислотой:

$$Pb_3O_4 + 4HNO_3 \rightarrow PbO_2\downarrow + 2Pb(NO_3)_2 + 2H_2O$$

$$Pb_3O_4 + 8CH_3COOH \rightarrow Pb(CH_3COO)_4 + 4H_2O + 2Pb(CH_3COO)_2$$

При действии окислителя весь свинец в сурике переходит в высшую степень окисления:

$$Pb_3O_4 + 4(CH_3COO)_2O + Cl_2 \rightarrow 2Pb(CH_3COO)_4 + PbCl_2$$

По охлаждении из раствора выделяются бесцветные игольчатые кристаллы тетраацетата. Они имеют молекулярное строение (рис. 12.13), где каждый атом свинца окружен восемью атомами кислорода четырех бидентатных ацетатных групп. Вещество растворимо в неполярных растворителях, что позволяет его использовать в качестве окислителя в органической химии. При контакте с восстановителями, а также при попадании в воду тетраацетат свинца мгновенно разлагается.

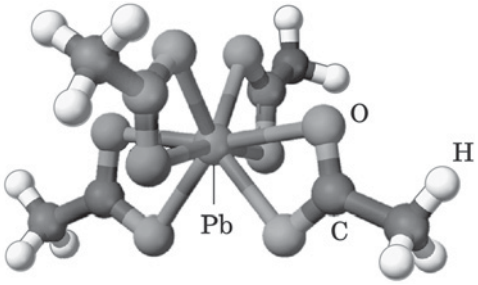
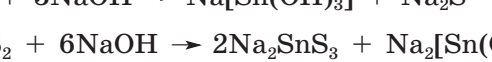


Рис. 12.13. Строение тетраацетата свинца(+4)

Если к прозрачному раствору, полученному пропусканием хлора через суспензию $PbCl_2$ в концентрированной соляной кислоте, добавить хлорид аммония, образуются желтые кристаллы гексахлороплюмбата(+4) аммония:



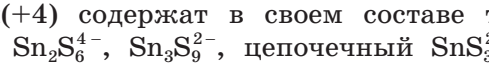
$$PbCl_2 + Cl_2 + 2HCl + 2NH_3 \rightarrow (NH_4)_2[PbCl_6]$$

Этот комплекс в воде гидролизуется, а при действии охлажденной концентрированной серной кислоты разлагается, выделяя маслянистые капли высшего хлорида $PbCl_4$ (разлагается при $t > 50$ °C).

12.11. Сульфиды и тиосоли германия, олова, свинца

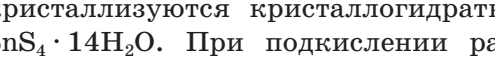
Постпереходные элементы 14–16 групп проявляют высокое сродство к сере (халькофильность). Сульфиды MS (M = Sn, Pb) и MS_2 (M = Ge, Sn)[1] осаждают в слабокислой среде:

$$SnCl_2 + H_2S \rightarrow SnS\downarrow + 2HCl$$



$$H_2[SnCl_6] + 2(NH_4)_2S \rightarrow SnS_2\downarrow + 4NH_4Cl + 2HCl$$

Образующиеся осадки устойчивы в кислой среде, но разрушаются в щелочной:



$$SnS + 3NaOH \rightarrow Na[Sn(OH)_3] + Na_2S$$

$$3SnS_2 + 6NaOH \rightarrow 2Na_2SnS_3 + Na_2[Sn(OH)_6]$$

Кислотные свойства сульфидов возрастают вверх по группе, а также при увеличении степени окисления элемента. Сульфиды германия(+4) и олова(+4) растворяются в сульфиде аммония с образованием тиосолей:

$$SnS_2 + (NH_4)_2S \rightarrow (NH_4)_2SnS_3$$

Тиостаннаты(+4) содержат в своем составе тетраэдрические анионы (SnS_4^{4-}, $Sn_2S_6^{4-}$, $Sn_3S_9^{2-}$, цепочечный SnS_3^{2-}); соответствующие тиокислоты неустойчивы в свободном виде. Из растворов тиостаннатов кристаллизуются кристаллогидраты серого цвета, например $Na_4SnS_4 \cdot 14H_2O$. При подкислении раствора тиосоли вновь осаждается дисульфид:

$$(NH_4)_2SnS_3 + 2HCl \rightarrow SnS_2\downarrow + 2NH_4Cl + H_2S\uparrow$$

Дисульфид аммония способен окислить сульфиды германия(+2) и олова(+2), при этом также образуются тиосоли:

$$SnS + (NH_4)_2S_2 \rightarrow (NH_4)_2SnS_3$$

[1] Соединения свинца(+4) окисляют сульфид-ионы.

Черный осадок сульфида свинца PbS не растворяется ни в сульфиде, ни в полисульфиде аммония. Тиоплюмбаты(+2) могут быть получены лишь при сплавлении PbS с карбонатами или сульфидами щелочных металлов. В водных растворах они необратимо гидролизуются.

Итак, основные свойства сульфидов металлов 14 группы возрастают вниз по группе и с уменьшением степени окисления элемента.

В последние годы получены тиопроизводные, формально содержащие в своем составе олово(+4) и олово(+3), соединенные сульфидным мостиком: $[(RSn^{+4})_2(\mu\text{-}S)_2]_3Sn_2^{+3}S_6$, R = CMe_2CH_2COMe.

13. ЭЛЕМЕНТЫ 15 ГРУППЫ

13.1. Общая характеристика

Элементы 15 группы — пниктогены (от греч. *пнико* — удушливый, дурно пахнущий; у водородных соединений этих элементов плохой запах); они имеют конфигурацию внешнего слоя ns^2np^3 (табл. 13.1) с тремя неспаренными *p*-электронами.

Наиболее заметный рост радиусов атомов у типических элементов этой группы становится менее выраженным при переходе к постпереходным элементам вследствие *d*-сжатия. Неметаллические свойства, проявляемые азотом и фосфором, постепенно сменяются металлическими у висмута.

Энергия связей X—X и X≡X демонстрирует тенденцию к убыванию вниз по группе, что объясняется ростом радиуса и уменьшением степени перекрывания орбиталей. Удивительно, что энергия одинарной связи N—N намного ниже ожидаемой, по-видимому, из-за малого радиуса азота, что приводит к сильному отталкиванию ядер и электронов двух взаимодействующих атомов. В то же время неожиданно высокая энергия тройной связи N≡N демонстрирует высокую эффективность $p\pi$–$p\pi$-связывания, которое энергетически во много раз превосходит силы отталкивания ядер. У элементов третьего и последующих периодов такое взаимодействие орбителей заметно ослабевает.

Из-за очень прочной тройной связи N≡N цепочки из атомов азота неустойчивы. Это проявляется уже у азид-иона N_3^-. Для фосфора, мышьяка и сурьмы, наоборот, характерно образование одинарных связей, что обуславливает разнообразие форм простых веществ.

В химии кислородных соединений фосфора кратные связи P═O также стабилизированы $p\pi$-перекрыванием, эффективность которого уменьшается у следующих за фосфором элементов группы. В то же время на химию мышьяка (а также расположенных за ним в периоде Se и Br) оказывает влияние эффект экранирования $4s^2$-пары полностью заполненными $3d$-орбиталями. Это дестабилизирует высшие степени окисления этих элементов, усиливает их окислительную активность. У элементов пятого периода (Sb, Te, I) из-за увеличения размера $4d$-орбиталей и более диффузного характера электронных облаков эффект экранирования уменьшается, поэтому их соединения в высшей степени окисления более устойчивы. В шестом периоде появляется заполненный $4f$-подуровень. Возникающий вследствие этого мощный эффект экранирования $6s^2$-электронной пары уже обсуждался в химии элементов 13 и 14 групп; высокая окислительная активность висмута в высшей степени окисления обусловлена именно этим фактором.

Таблица 13.1. Некоторые свойства элементов 15 группы

Свойство	N	P	As	Sb	Bi
Электронная конфигурация	$[He]2s^22p^3$	$[Ne]3s^23p^3$	$[Ar]3d^{10}4s^24p^3$	$[Kr]4d^{10}5s^25p^3$	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$
Энергия ионизации первая, кДж/моль	1402	1012	947	834	703
Энергия ионизации вторая, кДж/моль	2856	1903	1798	1595	1610
Энергия ионизации третья, кДж/моль	4577	2910	2736	2443	2466
Радиус ковалентный, нм	0,7	1,10	1,20	1,40	1,50
Радиус ионный X^{3+}, нм[a]	0,16	0,44	0,58	0,76	1,03
Электроотрицательность по Полингу	3,0	2,1	2,0	1,9	1,9
Электроотрицательность по Оллреду–Рохову	3,1	2,1	2,2	1,8	1,7
Энергия связи X—X, кДж/моль	160	209	146	121	104
Энергия связи X≡X, кДж/моль	942	480	380	295	192

[a] Для КЧ = 6.

При рассмотрении закономерностей в изменении свойств важно учитывать изменение формы существования элементов в растворе. Увеличение координационных чисел в кислородных соединениях от КЧ = 4 у P и As до КЧ = 6 у Sb и Bi объясняется ростом атомного радиуса и уменьшением ковалентности связи от фосфора вниз по группе. Согласованное действие электронного и размерного (стерического) факторов приводит к немонотонному изменению окислительных свойств элементов 15–17 групп в высших степенях окисления. Так, нитраты в кислой среде — мощные окислители. Полная противоположность им — фосфаты, восстановить которые в водных растворах не удается даже сильными восстановителями. Для арсенатов окислительные свойства более характерны. Сходны с ними по окислительной способности и соединения сурьмы(+5) (рис. 13.1).

Соединения висмута в высшей степени окисления — мощные окислители. Устойчивость соединений в низшей степени окисления уменьшается вниз по группе.

Из элементов 15 группы в природе больше всего фосфора и азота. Фосфор входит в состав фосфатов (фторапатит $Ca_5(PO_4)_3F$, гидроксиапатит $Ca_5(PO_4)_3OH$), встречается в виде фосфорита $Ca_3(PO_4)_2$. Азот содержится в атмосфере в форме простого вещества.

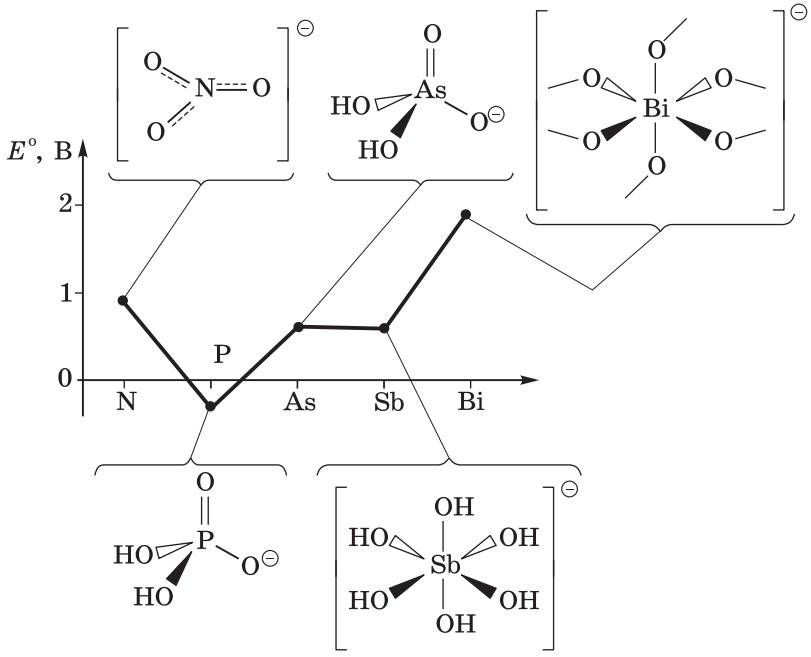


Рис. 13.1. Стандартные потенциалы $E^{\circ}(X^{+5}/X^{+3})$ для форм, устойчивых в водных растворах при pH 0

Мышьяк, сурьма, висмут встречаются в природе преимущественно в виде сульфидов: аурипигмент As_2S_3, реальгар As_4S_4, антимонит Sb_2S_3, висмутит Bi_2S_3, арсенопирит FeAsS. Высокая халькофильность этих элементов в степени окисления +3, а также склонность их к образованию галогенидных (Cl, Br, I) комплексов ($[SbCl_6]^{3-}$, $[BiI_6]^{3-}$) является следствием пирсоновской мягкости.

Азот и фосфор как макроэлементы в живых организмах играют важную роль в процессах жизнедеятельности. Фосфор участвует в обмене веществ, в формировании костной ткани. Остальные элементы 15 группы относят к микроэлементам. Растворимые соединения мышьяка высокотоксичны, что объясняется способностью блокировать сульфгидрильные (—SH) группы белков. Биологическая роль сурьмы и висмута до конца не выяснена.

13.2. Простые вещества

13.2.1. Физические свойства

При обычных условиях азот N_2 — бесцветный газ, малорастворимый в воде. Слабые дисперсионные взаимодействия не могут удерживать молекулы N_2 на близком расстоянии, что обуславливает низкие температуры плавления и кипения азота (табл. 13.2).

Тенденция к образованию одинарных связей у фосфора и последующих элементов 15 группы приводит к разнообразию форм простых веществ, при комнатной температуре находящихся в твердом состоянии[1].

Молекулярные модификации, построенные из молекул X_4, известны для фосфора, мышьяка и сурьмы (белый фосфор, желтый мышьяк, желтая сурьма). В образовании этих структурных единиц велика роль *p*-орбиталей, причем углы связей X—X—X сильно напряжены, что обуславливает высокую реакционную способность этих веществ, а в случае As_4 и Sb_4 — и их метастабильность. Благодаря молекулярному строению белый фосфор (три его модификации, α-P_4, β-P_4 и γ-P_4, различаются способом упаковки молекул) растворим в сероуглероде, хлороформе, легко переходит в газовую фазу. Из-за возможности воспламенения белый фосфор хранят под водой.

---

[1] В 2020 г. при давлении 140 ГПа получена новая полимерная модификация азота со структурой черного фосфора.

Таблица 13.2. Некоторые свойства простых веществ элементов 15 группы

Свойство	N	P	As	Sb	Bi
Температура плавления, °C	–210	44 (белый) 600 (красный) 610 (черный, орторомб.)	817 (серый) (38 атм)	631	271
Температура кипения, °C	–196	280 (белый)	615 (субл.)	1634	1552
Энтальпия атомизации, кДж/моль	473	315	287	259	207
Плотность при 20 °C, г/см^3	0,9 (т)	1,82 (белый) 2,16 (красный) 2,7 (черный)	5,78	6,68	9,8
Стандартный электродный потенциал $E°(X^{3+}/X^0)$, В				0,2	0,32

При нагревании без доступа воздуха до 320 °C белый фосфор переходит в красный. Красный фосфор рентгеноаморфен, но может быть закристаллизован. Известны две кристаллические формы красного фосфора — фиолетовый фосфор и волокнистый фосфор. Структура моноклинного фиолетового фосфора m-P (впервые получил Гитторф в 1865 г. при кристаллизации из расплавленного свинца) состоит из группировок P_8 и P_9, связанных посредством мостиков из двух атомов фосфора в трубки, сечение которых — пятиугольник (рис. 13.2). Трубки объединены в слои. Каждый атом P с тремя соседними атомами образует треугольную пирамиду. Триклинная волокнистая модификация t-P образуется при выдерживании аморфного порошка красного фосфора при 580 °C; по структуре она близка фосфору Гитторфа.

В качестве отдельной модификации красного фосфора также рассматривают наностержни из атомов фосфора n-P, полученные в виде аддуктов с иодидом меди $(CuI)_3P_{12}$ и $(CuI)_2P_{12}$.

При нагревании до 200 °C и давлении 12 000 атм красный фосфор превращается в черный фосфор — термодинамически более устойчивую форму. Кристаллический черный фосфор также имеет несколько модификаций. Наиболее известна орторомбическая модификация (o-P), построенная из гексагональных изогнутых колец P_6, упакованных в слои. Недавно удалось получить орторомбический черный фосфор из красного фосфора в вакуумированной ампуле при нагревании (600 °C) в присутствии небольших коли-

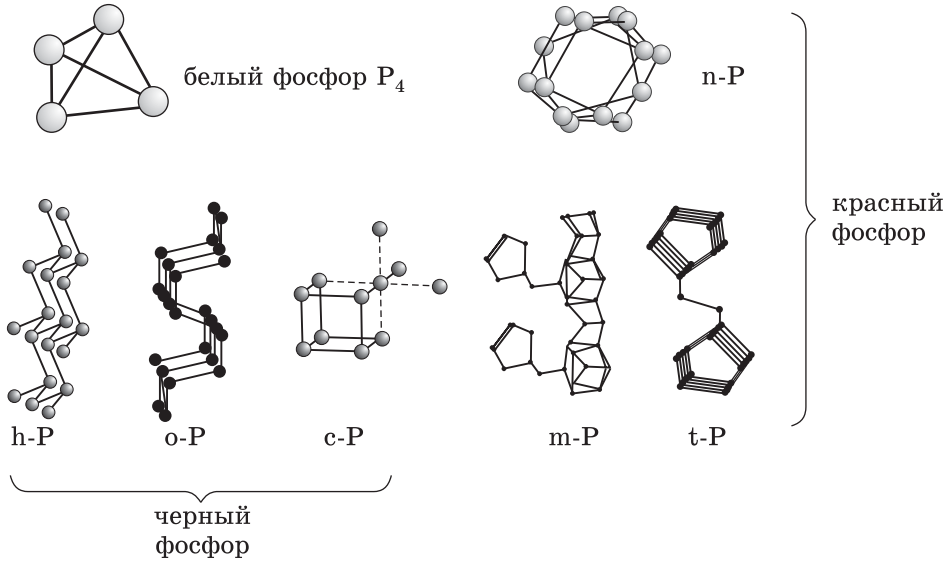


Рис. 13.2. Аллотропные модификации фосфора

честв золота, олова и иодида олова(+4). Близкое строение имеет тригональная модификация (h-P), образующаяся при дальнейшем повышении давления. Еще большие давления стабилизируют черный фосфор с кубической примитивной решеткой (c-P).

Структура наиболее устойчивых модификаций мышьяка, сурьмы и висмута напоминает структуру орторомбического черного фосфора, где каждый атом имеет три ближайших атома в данном слое и три в соседнем. От черного фосфора к серому мышьяку и далее к сурьме и висмуту расстояния между атомами внутри слоя увеличиваются, а между слоями уменьшаются, что приводит к постепенному сближению слоев. Поэтому в ряду P–As–Sb–Bi увеличивается координационное число элемента в соединениях, у простых веществ проявляется металлический блеск, уменьшается хрупкость и увеличивается электропроводность, понижается температура плавления. Висмут — легкоплавкий серебристый металл с красноватым отливом.

13.2.2. Химические свойства

Благодаря тройной связи N≡N, в которой все валентные *p*-электроны занимают только связывающие орбитали, молекулярный азот N_2 с трудом вступает в химические реакции. Энергия ионизации молекулы N_2 (1402 кДж/моль) близка к энергии ионизации аргона (1520 кДж/моль). Он легко вступает в реакции лишь с теми металлами, которые образуют устойчивые ионные нитриды (литий, магний).

При активации в электрическом разряде в молекуле азота происходит переход электрона с $\sigma_{св}(2p_z)$-орбитали на $\pi^*(2p_z)$-орбиталь, что делает возможным взаимодействие с кислородом. Действительно, в электрическом разряде азот реагирует с кислородом:

$$N_2 + O_2 \rightarrow 2NO$$

Реакция образования аммиака из азота N_2 с водородом H_2 протекает при высоком давлении и требует присутствия катализатора. Фиксацию атмосферного азота в природе осуществляют азотфиксирующие бактерии (процесс активно изучается). Природный процесс происходит на молибденсерном ферменте, его механизм не до конца понятен. Пока достигнуты успехи лишь в обратимом связывании азота комплексами переходных металлов, например гидридным комплексом кобальта с трифенилфосфином (L):

$$CoH_3L_3 + N_2 \xrightleftharpoons{C_2H_5OH,\ 25°C} CoH(N_2)L_3 + H_2$$

Реакционная способность других пниктогенов оказывается более высокой. Так, фосфор при сгорании на воздухе образует фосфорный ангидрид P_4O_{10}, а при недостатке кислорода — фосфористый ангидрид P_4O_6; горение мышьяка, сурьмы и висмута приводит к триоксидам X_2O_3. Реакции с галогенами также протекают интенсивно. Так, при хлорировании фосфора и сурьмы образуются трихлориды, при избытке хлора — пентахлориды, а мышьяк и висмут дают в этих условиях лишь XCl_3.

Для всех элементов 15 группы характерно образование бинарных соединений с металлами. Фосфиды получают нагреванием белого или красного фосфора с металлом в инертной атмосфере или в запаянной ампуле. В их структуре присутствуют изолированные анионы X^{3-} (Mg_3P_2) и кластерные группировки (фазы Цинтля), например $Sr_3(P_7)_2$, а также цепи и слои из атомов фосфора (Cu_3P). Сходное строение имеют соединения металлов с мышьяком и сурьмой.

Мышьяк, сурьма и висмут в обычных условиях с водой не взаимодействуют. Для фосфора реакция с водой термодинамически возможна:

$$P_4 + 6H_2O \rightleftharpoons PH_3\uparrow + 3H_3PO_2$$

Равновесие смещено влево. Тем не менее при открывании сосуда, в котором под слоем воды хранится белый фосфор, ощущается неприятный запах фосфина. Щелочи смещают равновесие вправо:

$$P_4 + 3KOH + 3H_2O \xrightarrow{\text{кипячение}} PH_3 + 3KH_2PO_2$$

Для нейтрализации остатков белого фосфора в лаборатории используют раствор сульфата меди(+2). Ионы меди, частично восстанавливаясь, образуют на поверхности кусочков фосфора

черную пленку фосфида Cu_3P. Для этой же цели используют и раствор перманганата калия:

$$3P_4 + 20KMnO_4 + 8H_2O \rightarrow 20MnO_2 + 8K_2HPO_4 + 4KH_2PO_4$$

Мышьяк реагирует с крепкими растворами и расплавами щелочей аналогично фосфору. Реакция легко протекает лишь в присутствии окислителя — пероксида водорода или гипохлорита:

$$2As + 6NaOH + 5NaOCl \rightarrow 2Na_3AsO_4 + 5NaCl + 3H_2O$$

Сурьма и висмут в этих условиях с щелочами не реагируют, что позволяет отличить мышьяк от сурьмы. Окисление сурьмы легче проходит в солянокислой среде (H_2O_2 + HCl) благодаря образованию комплексов.

Сурьма и висмут, в отличие от олова и свинца, не вытесняют водород из растворов кислот. Все пниктогены, кроме азота, реагируют лишь с кислотами-окислителями:

$$X + 5HNO_3(\text{конц.}) \rightarrow H_3XO_4 + 5NO_2\uparrow + H_2O, \text{ где } X = P, As$$

$$2Sb + 10HNO_3(\text{конц.}) \rightarrow Sb_2O_5 \cdot xH_2O\downarrow + 10NO_2\uparrow + (5 - x)H_2O$$

Концентрированная азотная кислота пассивирует висмут, но при разбавлении кислоты водой идет реакция:

$$Bi + 4HNO_3(\text{разб.}) \rightarrow Bi(NO_3)_3 + NO\uparrow + 2H_2O$$

Для перевода висмута в раствор часто прибегают к окислению пероксидом водорода в кислой среде:

$$2Bi + 6HCl + 3H_2O_2 \rightarrow 2BiCl_3 + 6H_2O$$

13.2.3. Получение

В промышленности азот получают фракционированием сжиженного воздуха, фосфор — восстановлением фосфатов коксом, причем в реакционную смесь добавляют кремнезем для смещения равновесия вправо благодаря образованию легкоплавкого силиката. Процесс проводят в электрических печах при 1500 °C. При этой температуре фосфор, подобно азоту, образует двухатомные молекулы P≡P, устойчивые только в газовой фазе:

$$2Ca_5(PO_4)_3(OH) + 10SiO_2 + 15C \rightarrow 3P_2 + 10CaSiO_3 + 15CO + H_2O$$

Пары фосфора отгоняют и конденсируют белый фосфор под водой.

Мышьяк, сурьму и висмут получают обжигом сульфидных руд с последующим восстановлением оксида углем, например:

$$2As_2S_3 + 9O_2 \rightarrow 6SO_2 + 2As_2O_3$$

$$As_2O_3 + 3C \rightarrow 2As + 3CO$$

Сурьму можно получить также прямым восстановлением сульфида железом:

$$Sb_2S_3 + 3Fe \rightarrow 3FeS + 2Sb$$

13.3. Водородные соединения

Водородные соединения XH_3 (табл. 13.3) при комнатной температуре — бесцветные газы с характерным резким запахом. Все они, кроме аммиака, сильно токсичны! Молекулы XH_3 имеют форму тригональной пирамиды, в одной из вершин которой расположена неподеленная пара электронов (по Гиллеспи тип AB_3E).

Таблица. 13.3. Свойства водородных соединений XH_3

Формула	NH_3	PH_3	AsH_3	SbH_3
Длина связи X—H, нм	0,102	0,144	0,152	0,171
∠H—X—H, град.	107,3	93,3	92,1	91,6
$t_{пл}$, °C	–77,6	–133,8	–116	–88
$t_{кип}$, °C	–33	–87,7	–62	–17,2
$\Delta_f H°$, кДж/моль	–46,2	5,4	66,4	145
$E_{св}$(X—H), кДж/моль	380	323	281	250
$E°(X/XH_3)$ при pH 0, В	0,26	0,06	–0,60	–0,51

С увеличением порядкового номера элемента наблюдается удлинения связи X—H, ухудшается перекрывание орбиталей и уменьшается устойчивость водородных соединений. Термический распад аммиака становится заметным при нагревании выше 450 °C, фосфина — при 200 °C, а висмутин BiH_3 существует при 25 °C лишь несколько минут.

Угол в молекуле NH_3 близок к тетраэдрическому, что можно объяснить в предположении о sp^3-гибридизации атома азота. Тем не менее из-за взаимного отталкивания неподеленной пары и связывающих электронных пар угол H—N—H немного меньше, чем в правильном тетраэдре. От N к P разность энергий *s*- и *p*-орбиталей увеличивается, что делает гибридизацию невозможной. Поэтому у остальных водородных соединений углы H—X—H близки к 90°. В аммиаке неподеленная электронная пара занимает sp^3-гибридную орбиталь. Пространственно она более доступна, чем свободная пара в других XH_3, находящаяся на *s*-орбитали. Это объясняет гораздо большую основность аммиака по сравнению с

фосфином и другими гидридами. Участие 2*s*-орбитали азота в формировании общей электронной плотности подтверждается и ММО.

Вниз по группе локализация ns^2-электронов на атоме пниктогена увеличивается. Аммиак NH_3 — сильно полярная молекула, у нее ярко выраженные донорные свойства, проявляющиеся при образовании иона аммония NH_4^+. Уже превращение фосфина PH_3 в ионы фосфония PH_4^+ происходит не так легко, арсин AsH_3 донорные свойства практически не проявляет.

Благодаря высокой полярности и донорным свойствам молекулы аммиака сильно ассоциированы, что объясняет высокие температуры плавления и кипения, аномально большую растворимость в воде (1200 объемов NH_3/1 объем H_2O при 0 °C). Фосфин растворяется в воде гораздо хуже аммиака (26 мл/100 мл H_2O при 17 °C), но, подобно белому фосфору, хорошо растворяется в сероуглероде. В ряду PH_3–AsH_3–SbH_3 температуры плавления и кипения возрастают из-за усиления межмолекулярного взаимодействия.

Растворенный аммиак частично взаимодействует с водой, хотя равновесие этой реакции смещено влево:

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \qquad K = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$$

При охлаждении из концентрированных растворов аммиака могут быть выделены твердые гидраты (рис. 13.3), которые построены из цепочек молекул воды, связанных в трехмерный каркас молекулами аммиака. При повышении температуры они распадаются на аммиак и воду.

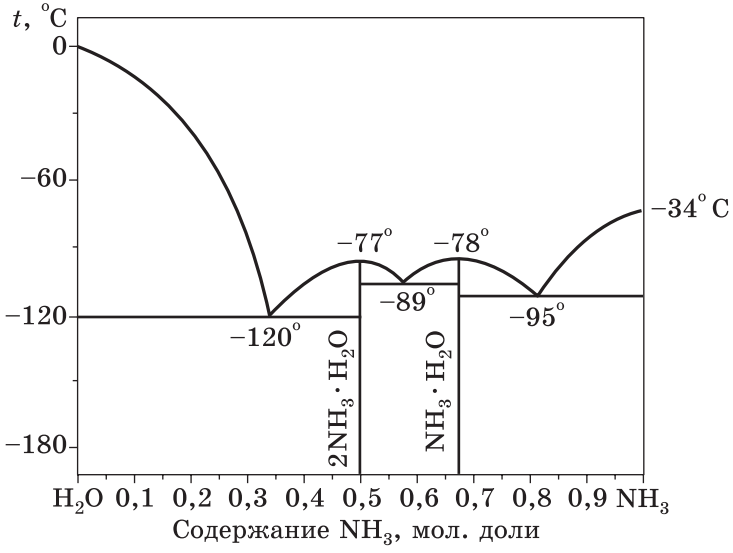


Рис. 13.3. Диаграмма состояния системы H_2O—NH_3

Донорные свойства аммиака проявляются в реакциях с кислотами, ангидридами кислот, ионами переходных металлов:

$$NH_3 + HNO_3 \rightarrow NH_4NO_3$$

$$2NH_3 + CO_2 \xrightarrow{200\,°C,\ 20\ МПа} (NH_2)_2CO + H_2O$$

$$Cu^{2+} + 4NH_3 + 2H_2O \rightarrow [Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$$

Соли аммония хорошо растворимы в воде и подобны в этом отношении солям щелочных металлов, но в отличие от последних подвержены гидролизу по катиону. При действии щелочей все соли аммония выделяют аммиак, а при нагревании разлагаются. Характер их разложения определяется способностью аниона окислить ион аммония. Если анион не проявляет окислительных свойств (галогениды, карбонат, фосфат) — разложение происходит с образованием аммиака:

$$NH_4H_2PO_4 \xrightarrow{250\,°C} NH_3 + HPO_3 + H_2O$$

Анионы-окислители (дихромат, перманганат, нитрат, нитрит) переводят аммиак в азот или оксиды азота:

$$NH_4NO_3 \xrightarrow{240\,°C} N_2O + 2H_2O$$

$$2NH_4MnO_4 \xrightarrow{110\,°C} N_2 + 2MnO_2 + 4H_2O$$

В жидком аммиаке существует протолитическое равновесие, которое сильно смещено влево:

$$2NH_3 \rightleftharpoons NH_2^- + NH_4^+ \qquad K_{NH_3} = 10^{-33}$$

Подобно воде, жидкий аммиак — амфолит: ионы, увеличивающие концентрацию катионов аммония, ведут себя в растворе жидкого аммиака как кислоты, а увеличивающие концентрацию амид-анионов — как основания. Взаимодействие бромида аммония с амидом калия в среде жидкого аммиака — аналог реакции нейтрализации:

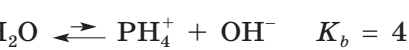
$$NH_4Br + KNH_2 \rightleftharpoons 2NH_3 + KBr$$

Многие соли, растворимые в воде, не растворяются в жидком аммиаке. Это позволяет провести в жидком аммиаке обменную реакцию, которая в водном растворе протекает в противоположном направлении:

$$Ba(NO_3)_2 + 2AgCl \xrightarrow{NH_3} BaCl_2\downarrow + 2AgNO_3$$

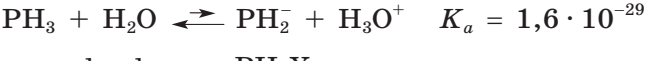
Кислотные свойства аммиака обусловлены гетеролизом связи N—H, что проявляется в реакции натрия с жидким аммиаком,

а также при взаимодействии алюминия с аммиаком при нагревании с образованием нитридов:

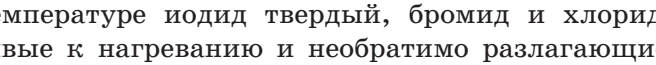


$$2Al + 2NH_3 \rightarrow 2AlN + 3H_2$$

Фосфин PH_3 в водных растворах практически не проявляет основных свойств. Водные растворы фосфина нейтральны и неустойчивы: при хранении PH_3 разлагается на простые вещества и коричневый осадок P_2H неизвестного строения. Фосфин — очень слабый амфолит с близкими константами кислотности и основности:



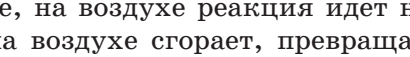
$$PH_3 + H_2O \rightleftharpoons PH_4^+ + OH^- \quad K_b = 4 \cdot 10^{-28}$$



$$PH_3 + H_2O \rightleftharpoons PH_2^- + H_3O^+ \quad K_a = 1{,}6 \cdot 10^{-29}$$

Галогениды фосфония PH_4X — летучие вещества. При комнатной температуре иодид твердый, бромид и хлорид — газы, неустойчивые к нагреванию и необратимо разлагающиеся водой.

Кислотные свойства фосфин проявляет в реакциях с щелочными металлами и аммиаком, образуя фосфиниды:



$$NH_3 + PH_3 \rightarrow NH_4^+PH_2^-$$

Восстановительные свойства водородных соединений XH_3 возрастают вниз по группе (табл. 13.3). Горение аммиака проводят в чистом кислороде, на воздухе реакция идет неактивно. Фосфин при поджигании на воздухе сгорает, превращаясь в метафосфорную кислоту HPO_3, арсин и стибин при сгорании образуют триоксиды X_2O_3. При внесении холодного предмета в пламя горящего стибина сгорание получается неполным и сурьма осаждается в виде темного налета. Промышленное значение имеет каталитическое окисление аммиака до оксида азота(+2) на платинородиевом катализаторе. Фосфин, арсин и стибин обесцвечивают нейтральный раствор перманганата калия, с аммиаком реакция происходит только при нагревании. Для обнаружения в воздухе следов фосфина, арсина и стибина воздух продувают через трубку, содержащую силикагель с нанесенным на него нитратом серебра. В присутствии этих газов силикагель темнеет:

$$PH_3 + 8AgNO_3 + 4H_2O \rightarrow 8Ag + H_3PO_4 + 8HNO_3$$

Взаимодействием простых веществ получают только аммиак, остальные водородные соединения XH_3 — вещества эндотермические (рис. 13.4). В лаборатории аммиак обычно выделяют из его концентрированного раствора, «прикапывая» его к твердой щелочи. Фосфин получают взаимодействием белого фосфора с щелочью, а также гидролизом фосфидов (Ca_3P_2, AlP) или разложением фосфористой кислоты H_3PO_3.

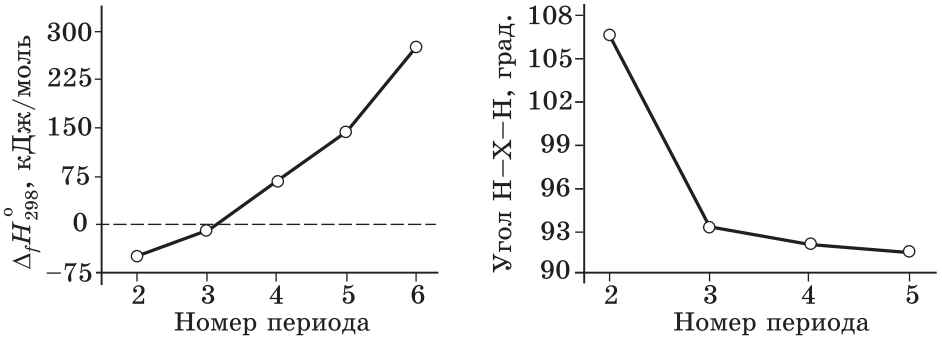


Рис. 13.4. Изменение энтальпии образования и валентного угла в ряду водородных соединений XH_3 в зависимости от номера периода элемента X

Арсин и стибин образуются при восстановлении соединений мышьяка и сурьмы (солей, оксидов и других) цинком в солянокислой среде:

$$As_2O_3 + 12HCl + 6Zn \rightarrow 2AsH_3\uparrow + 6ZnCl_2 + 3H_2O$$

Если выделяющийся газ пропустить через нагретую трубку, на ее стенках образуется металлическое «зеркало». Оба гидрида AsH_3 и SbH_3 термически неустойчивы и легко разлагаются на простые вещества. Эта реакция, открытая Маршем, долгое время использовалась в судебно-медицинской практике.

Фосфор и мышьяк образуют много элементоорганических соединений, например трифенилфосфин Ph_3P, диметиларсин (или дикакодил) As_2Me_6 (какодилом называют радикал $AsMe_2$); все они — токсичные жидкости или летучие твердые вещества с резким неприятным запахом. Продуктами окисления органических соединений мышьяка или фосфора могут быть органические оксиды — трифенилфосфиноксид Ph_3PO, оксид какодила $Me_2AsOAsMe_2$.

Наряду с аммиаком для азота известно еще несколько водородных соединений, важнейшее из них — гидразин N_2H_4, бесцветная очень гигроскопичная жидкость ($t_{пл}$ 2 °C, $t_{кип}$ 113,5 °C) с запахом, отдаленно напоминающим запах аммиака. Гидразин неограниченно смешивается с водой; из водного раствора гидразина можно выделить гидразингидрат $N_2H_4 \cdot H_2O$, который не разрушается даже при перегонке ($t_{кип}$ 120,3 °C); для обезвоживания гидразингидрата используют нагревание с твердой щелочью.

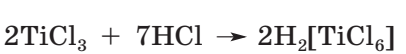
Подобно аммиаку, гидразин проявляет основные свойства. Однако из-за взаимного влияния атомов азота гидразин — более слабое основание, чем аммиак:

$$N_2H_4(водн.) + H_2O \rightleftharpoons N_2H_5^+ + OH^- \qquad K = 8{,}5 \cdot 10^{-7}$$

$$N_2H_5^+ + H_2O \rightleftharpoons N_2H_6^{2+} + OH^- \qquad K = 8{,}9 \cdot 10^{-16}$$

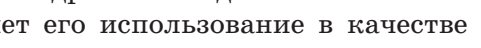
Как основание гидразин образует два ряда солей гидразиния. Соли катиона $N_2H_6^{2+}$ сильно гидролизованы. Так, при выпаривании водного раствора, содержащего гидразингидрат и избыток соляной кислоты, выделяется монохлорид гидразиния N_2H_5Cl вследствие гидролиза дихлорида. Последний получают действием хлороводорода на холодный раствор N_2H_5Cl. При нагревании до 200 °C $N_2H_6Cl_2$ разлагается на N_2H_5Cl и HCl. Соли катиона $N_2H_5^+$ лучше растворимы в воде, чем соли $N_2H_6^{2+}$. Так, при нейтрализации гидразингидрата серной кислотой выделяется белый осадок сульфата $N_2H_6SO_4$, малорастворимого в холодной воде. Соли гидразиния с анионами-окислителями (нитрат, перхлорат и т. д.) неустойчивы.

Гидразин — сильный восстановитель, он воспламеняется при контакте с хромовым ангидридом или влажным оксидом серебра:



$$N_2H_4 + 2Ag_2O \rightarrow 4Ag + N_2 + 2H_2O$$

Восстановительная активность солей гидразиния особенно заметна в щелочной среде:

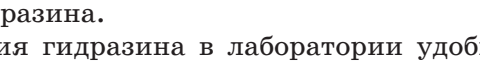


$$[N_2H_5]Cl + 4CuCl_2 + 9NaOH \rightarrow 2Cu_2O + 9NaCl + 7H_2O + N_2$$

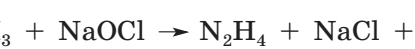
В присутствии сильных восстановителей, таких как Ti(+3), V(+2), Sn(+2), водород в момент выделения, гидразин может проявлять и окислительные свойства:

$$N_2H_5Cl + 2TiCl_3 + 7HCl \rightarrow 2H_2[TiCl_6] + 2NH_4Cl$$

При горении гидразина выделяется большое количество тепла, что объясняет его использование в качестве топлива:



$$N_2H_4(ж) + O_2(г) \rightarrow N_2(г) + 2H_2O(ж)$$



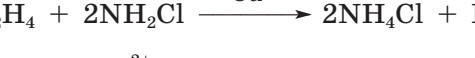
$$\Delta_r H^\circ = -622 \text{ кДж/моль}$$

Ракетное топливо гептил — это диметилгидразин Me_2NNH_2, производное гидразина.

Для получения гидразина в лаборатории удобно использовать окисление аммиака или мочевины гипохлоритом натрия:

$$2NH_3 + NaOCl \rightarrow N_2H_4 + NaCl + H_2O$$

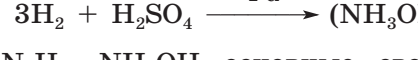
Ионы некоторых тяжелых металлов, например Cu^{2+}, даже при концентрации около 10^{-5} моль/л, катализируют разложение гидразина:



$$N_2H_4 + 2NH_2Cl \xrightarrow{Cu^{2+}} 2NH_4Cl + N_2$$

Для связывания ионов Cu^{2+} в реакционную смесь добавляют желатину. Для ускорения реакции в раствор вводят ионы марганца(+2), роль которых сводится к активации связи N—H в аммиаке.

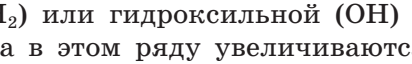
В промышленности гидразин получают окислением аммиака пероксидом водорода:



$$2NH_3 + H_2O_2 \rightarrow N_2H_4 + 2H_2O$$

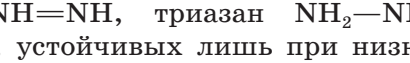
Продукт выделяют в виде органического производного (гидразона) после добавления в реакционную смесь ацетона.

В ряду водородных соединений азота принято рассматривать гидроксиламин NH_2OH. Это очень нестабильное белое кристаллическое вещество ($t_{пл}$ = 33 °C), при нагревании разлагается со взрывом:



$$3NH_2OH \rightarrow NH_3 + N_2 + H_2O$$

Гидроксиламин — более слабое основание, чем аммиак и гидразин. С кислотами он образует соли гидроксиламмония:



$$NH_2OH \cdot aq + H_2O \rightleftharpoons NH_3OH^+ + OH^- \qquad K = 7 \cdot 10^{-9}$$

Гидроксиламин проявляет двойственность окислительно-восстановительных свойств с явным преобладанием восстановительных. В реакциях с окислителем, как правило, образуется оксид азота(+1):

$$2NH_3OHCl + 2I_2 + 6KOH \rightarrow N_2O + 4KI + 2KCl + 7H_2O$$

$$4FeCl_3 + 2NH_3OHCl \rightarrow N_2O + 4FeCl_2 + 6HCl + H_2O$$

Как и у гидразина, окислительные свойства гидроксиламина проявляются в присутствии сильных восстановителей, например:

$$2NH_2OH + 4FeSO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2Fe_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2SO_4 + 2H_2O$$

Гидроксиламин получают электролитическим восстановлением азотной кислоты на свинцовом катоде. В электролизер добавляют соляную кислоту для осаждения продукта — малорастворимой в кислой среде соли соляной кислоты:

$$2HNO_3 + 2HCl + 2H_2O \rightarrow 2NH_3OHCl\downarrow + 3O_2$$

Сульфат гидроксиламина получают с высоким выходом (90%) каталитическим восстановлением оксида азота(+2) на палладиевом катализаторе:

$$2NO + 3H_2 + H_2SO_4 \xrightarrow{Pd} (NH_3OH)_2SO_4$$

В ряду NH_3—N_2H_4—NH_2OH основные свойства ослабевают (рис. 13.5), что связано с уменьшением электронной плотности на атоме азота под влиянием электроноакцепторных свойств соседней амино- (NH_2) или гидроксильной (OH) группы. Восстановительные свойства в этом ряду увеличиваются, но на практике чаще самым сильным восстановителем бывает гидразин.

В настоящее время получила развитие химия азанов и азенов (диазен NH=NH, триазан NH_2—NH—NH_2, тетразен NH_2—N=N—NH_2), устойчивых лишь при низких температурах.

Рис. 13.5. Закономерности изменения свойств в ряду водородных соединений азота

Азидоводород HN_3 — бесцветная легколетучая взрывчатая жидкость ($t_{пл}$ –80 С°, $t_{кип}$ 36 С°), очень ядовитая, растворяется в воде. Водные растворы азидоводорода проявляют свойства кислоты:

$$HN_3 \rightleftarrows H^+ + N_3^- \qquad K_a = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$$

Соли этой кислоты — азиды; они образуются при действии на амид натрия оксида азота(+1):

$$N_2O + NaNH_2 \rightarrow NaN_3 + H_2O$$

или при взаимодействии гидразингидрата со сложными эфирами азотистой кислоты в щелочном этанольном растворе:

$$BuONO + N_2H_4 \cdot H_2O + KOH \rightarrow KN_3 + BuOH + 3H_2O$$

При осторожном нагревании азида натрия с разбавленной серной кислотой азотистоводородная кислота перегоняется с парами воды. По растворимости солей азиды напоминают хлориды. Азиды переходных металлов — взрывчатые вещества.

Азотистоводородная кислота — сильный окислитель; ее смеси с соляной кислотой растворяют даже платину:

$$Pt + 2HN_3 + 8HCl \rightarrow H_2[PtCl_6] + 2N_2 + 2NH_4Cl$$

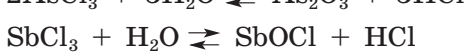
13.4. Галогениды

Тригалогениды пниктогенов имеют молекулярное строение. Галогениды азота неустойчивы, их получают косвенным путем; остальные галогениды удобно получать прямым синтезом:

$$2P + 3Cl_2 \rightarrow 2PCl_3$$

$$NH_4Cl + 3Cl_2 \rightarrow NCl_3 + 4HCl$$

Трифторид азота NF_3, в отличие от остальных ковалентных галогенидов, устойчив к действию воды и разбавленных растворов кислот. Горячие растворы щелочей медленно превращают его в нитрит:



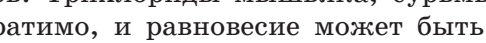
$$NF_3 + 4OH^- \rightarrow NO_2^- + 3F^- + 2H_2O$$

Хлорид азота(+3) NCl_3 (формально нитрид хлора(+1)) — тяжелая маслянистая жидкость ($t_{кип}$ 71 °C) с ярко выраженными окислительными свойствами: со взрывом реагирует с фосфором, воспламеняет скипидар. Высокая окислительная активность NCl_3 связана со смещением электронной плотности к азоту. Взаимодействие NCl_3 с водой начинается с нуклеофильной атаки молекулы H_2O на атом хлора, что приводит к образованию хлорноватистой кислоты:

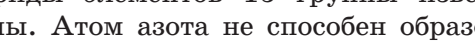
$$NCl_3 + 3H_2O \rightarrow NH_3 + 3HOCl$$

Далее хлорноватистая кислота медленно окисляет аммиак до азота.

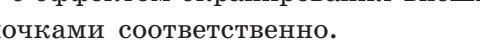
Для галогенидов других пниктогенов окислительные свойства не характерны. При их гидролизе образуются кислородные соединения пниктогенов в степени окисления +3:



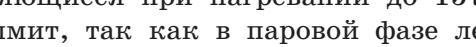
$$PCl_3 + 3H_2O \rightarrow H_3PO_3 + 3HCl$$



$$2AsCl_3 + 3H_2O \rightleftarrows As_2O_3 + 3HCl$$



$$SbCl_3 + H_2O \rightleftarrows SbOCl + HCl$$



$$BiCl_3 + H_2O \rightleftarrows BiOCl + 2HCl$$

В 15 группе вниз от фосфора полярность (степень ионности) связи X—Cl увеличивается, что приводит к ослаблению гидролиза их хлоридов. Трихлориды мышьяка, сурьмы и висмута гидролизуются обратимо, и равновесие может быть смещено влево добавлением концентрированной соляной кислоты.

Высшие хлориды элементов 15 группы известны лишь для фосфора и сурьмы. Атом азота не способен образовать пять ковалентных связей, а неустойчивость высших хлоридов мышьяка и висмута связана с эффектом экранирования внешних *s*-электронов $3d^{10}$- и $4f^{14}$-оболочками соответственно.

Пентахлорид фосфора PCl_5 — бесцветные кристаллы с резким запахом, возгоняющиеся при нагревании до 157 °C. На воздухе это вещество дымит, так как в паровой фазе легко происходит его гидролиз. В присутствии небольшого количества воды образуется оксохлорид фосфора, который при избытке воды превращается в ортофосфорную кислоту:

$$PCl_5 + H_2O \rightarrow POCl_3 + 2HCl$$

$$POCl_3 + 3H_2O \rightarrow H_3PO_4 + 3HCl$$

При нагревании до 150 °C пентахлорид фосфора возгоняется, подобно хлориду аммония. В парах он диссоциирует на PCl_3 и Cl_2, а при охлаждении образуется вновь. Аналогия с хлоридом аммония может быть продолжена — оба вещества в твердом виде состоят из ионов: $NH_4^+Cl^-$ и $[PCl_4]^+[PCl_6]^-$. Можно сказать, что пентахлорид фосфора занимает пограничное положение между ионными и ковалентными соединениями: в парах и в жидком виде он состоит из молекул PCl_5, имеющих геометрию тригональной бипирамиды (по Гиллеспи тип AB_5), а в твердом виде — это ионное соединение (рис. 13.6). В малополярных растворителях (бензол) он находится в молекулярном виде, а в полярных (нитробензол) — в виде ионов. Пентабромид фосфора состоит из ионов $[PBr_4]^+$ и Br^-.

Льюисова кислотность высших галогенидов фосфора возрастает к фториду. Так, при растворении PF_5 в плавиковой кислоте образуется гексафторофосфорная кислота HPF_6, выделенная в виде оксониевой соли. При нагревании пентафторида фосфора с фторидом калия образуется комплексный фторид:

$$PCl_5 + 6KF \rightarrow K[PF_6] + 5KCl$$

Гексафторофосфаты хорошо растворимы в воде, их водные растворы устойчивы к гидролизу. Высокой льюисовой кислотностью обладают высшие галогениды сурьмы SbF_5 и $SbCl_5$. Пентафторид сурьмы SbF_5 — бесцветная маслянистая жидкость ($t_{кип}$ 150 °C), дымящая на влажном воздухе:

$$SbF_5 + 2H_2O \rightarrow H_3O^+[SbF_5OH]^-$$

Обладая высоким сродством к фтору, SbF_5 способен ионизировать даже связь C—F в органических молекулах, тем самым генерируя карбокатионы:

$$(CH_3)_3C{-}F + SbF_5 \rightleftharpoons (CH_3)_3C\langle F, F, F, F, F, F\rangle Sb \quad \text{или} \quad (CH_3)_3C^+SbF_6^-$$

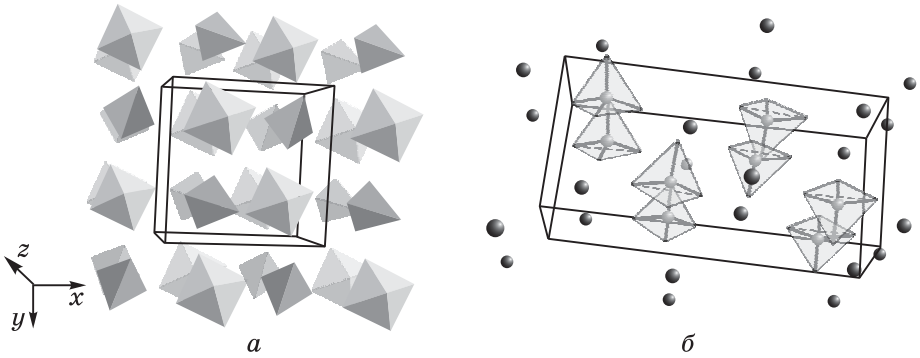
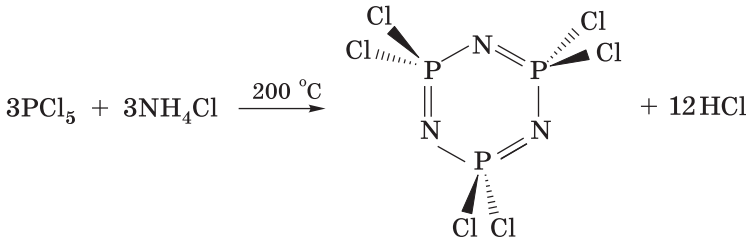


Рис. 13.6. Кристаллическая структура пентахлорида (*а*) и пентабромида (*б*) фосфора

При аммонолизе пентахлорида фосфора в хлорбензоле образуются бесцветные кристаллы гексахлорциклотрифосфазена, растворимые в органических растворителях:



В циклической молекуле хлорфосфазена углы в цикле лишь на два градуса отличаются от 120°, что свидетельствует о частичной делокализации электронной плотности. При повышении температуры происходит раскрытие цикла с образованием линейного полимера $(—N{=}PCl_2—)_n$, обладающего свойствами эластомера (неорганический «каучук»).

13.5. Кислородсодержащие соединения

Кислотно-основные свойства соединений элементов 15 группы изменяются немонотонно, так как определяются не только радиусом атома, но также геометрией и электронным строением частиц, которые реально присутствуют в растворе (табл. 13.4).

Таблица 13.4. Высшие гидроксиды пниктогенов

Пниктоген	N	P	As	Sb	Bi
Формула	HNO_3	H_3PO_4	H_3AsO_4	$Sb_2O_5 \cdot xH_2O$	$Bi_2O_5 \cdot nH_2O$
Константа кислотности K_{a1}	—	$7{,}1 \cdot 10^{-3}$	$5{,}6 \cdot 10^{-3}$	$4{,}0 \cdot 10^{-5}$	—
Анионные формы в растворе при pH > 7	NO_3^-	HPO_4^{2-}, PO_4^{3-}, $H_2P_2O_7^{2-}$, $(PO_3)_n^{n-}$	$HAsO_4^{2-}$, AsO_4^{3-}, $As_2O_7^{2-}$, $(AsO_3)_n^{n-}$	$[Sb(OH)_6]^-$, $[Sb_8O_{12}(OH)_{20}]^{4-}$	$[BiO_4(OH)_2]^-$
Координационное число КЧ	3	4	4	6	6
Стандартный электродный потенциал $E°(X^{+5}/X^{+3})$, В	0,94	–0,28	0,56	0,58	>1,8

Так, азотистая кислота на два порядка слабее фосфористой, а азотная — гораздо сильнее фосфорной. В целом можно сказать, что кислотные свойства с ростом степени окисления элемента усиливаются, а вниз по группе уменьшаются. Так, в степени окисления пниктогена +3 у оксида азота, фосфора и мышьяка кислотные свойства, у оксида сурьмы(+3) — амфотерные, у оксида висмута(+3) — основные. Окислительные свойства наиболее характерны для высших оксидов и гидроксидов азота и висмута. Фосфор в высшей степени окисления в растворе окислительных свойств вообще не проявляет.

АЗОТ

Азот образует большое число оксидов (табл. 13.5). Все они, кроме N_2O_4, термодинамически неустойчивы и не могут быть получены из простых веществ в стандартных условиях, однако кинетически стабильны при комнатной температуре, за исключением N_2O_5. Оксиды N_2O и NO традиционно считают несолеобразующими: они не реагируют с водой, водными растворами кислот и щелочей. Однако формально им соответствуют две слабые неустойчивые кислоты — гипоазотистая и нитроксиловая. Оксиды с более высокими степенями окисления азота имеют кислотные свойства.

Оксид азота(+1) N_2O — бесцветный газ, сладковатый на вкус, малорастворимый в воде (130 мл/100 мл H_2O при 0 °C). В небольших количествах он возбуждающе действует на нервную систему (отсюда его название — веселящий газ), при вдыхании значительных количеств пропадают чувственные ощущения, наступает потеря сознания. Молекула N_2O линейная, малополярная, электронная плотность сконцентрирована между атомами азота. Именно поэтому она легко отдает атом кислорода, выступая в роли окислителя:

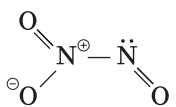
$$N_2O + H_2 \rightarrow N_2 + H_2O$$

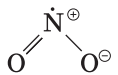
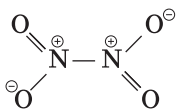
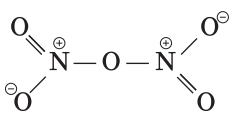
Оксид азота N_2O, подобно кислороду, поддерживает горение: тлеющая лучина в нем вспыхивает, фосфор горит. В водном растворе окислительные свойства для него не характерны.

Молекула NO благодаря наличию неспаренного электрона представляет собой свободный радикал (нитрозильный радикал), однако неспаренный электрон находится на разрыхляющей МО, что препятствует димеризации. Оксид азота(+2) — бесцветный газ, малорастворимый в воде (7,38 мл/100 мл H_2O при 0 °C), зажженная лучина в нем гаснет, но фосфор продолжает гореть. Смесь NO с парами сероуглерода вспыхивает ослепительным светом:

$$6NO + CS_2 \rightarrow CO_2 + 2SO_2 + 3N_2$$

Таблица 13.5. Оксиды азота

Оксид	Строение молекулы	Температуры кипения и плавления, °C	Методы получения	Кислота и ее соли
N_2O	$N{\equiv}N^{\oplus}{-}O^{\ominus}$	$t_{пл}$ –91, $t_{кип}$ –89	$NH_4NO_3 \xrightarrow{250\,°C} N_2O + 2H_2O$ $NH_3OHCl + NaNO_2 \rightarrow N_2O + 2H_2O + NaCl$ $2(NH_2)_2CO + 2HNO_3 + H_2SO_4 \xrightarrow{250\,°C}$ $\rightarrow 2N_2O + 2CO_2 + (NH_4)_2SO_4 + 2H_2O$ $2SnCl_2 + 2NaNO_2 + 10HCl \rightarrow$ $\rightarrow 2H_2[SnCl_6] + N_2O + 2NaCl + 3H_2O$	Гипоазотистая кислота $[H_2N_2O_2]$, гипонитриты $K = 2{,}6 \cdot 10^{-7}$
NO	$\cdot N = O$	$t_{пл}$ –164, $t_{кип}$ –152	$3Cu + 8HNO_3(30\%\text{-й р-р}) \xrightarrow{250\,°C}$ $\rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 4H_2O + 2NO\uparrow$ $2KNO_2 + 2KI + 2H_2SO_4 \rightarrow$ $\rightarrow 2NO + 2K_2SO_4 + 2H_2O + I_2$ $NH_3 + 5O_2 \xrightarrow{Pt-Rh} 4NO + 6H_2O$ $N_2 + O_2 \xrightarrow{\text{электр. разряд}} 2NO$	Нитроксиловая кислота $[H_4N_2O_4]$, нитроксилаты
N_2O_3		$t_{пл}$ –100	$NO_2 + NO \rightleftarrows N_2O_3$ (охлаждение) $2HNO_3 + As_2O_3 \rightarrow 2H_3AsO_4 + N_2O_3$ $^1/_n\,(C_6H_{10}O_5)_n + 12HNO_3 \rightarrow 6CO_2 + 11H_2O + 6N_2O_3$	Азотистая кислота HNO_2, нитриты

Оксид	Строение молекулы	Температуры кипения и плавления, °C	Методы получения	Кислота и ее соли
NO_2		$t_{пл}$ –13, $t_{кип}$ 22	$Cu + 4HNO_3(конц.) \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$ $2Pb(NO_3)_2 \xrightarrow{350\ °C} 2PbO + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow$ $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$ $AgNO_3 + NOCl \rightarrow AgCl + N_2O_4$ $2NO_2 \underset{}{\overset{охлаждение}{\rightleftharpoons}} N_2O_4$	Азотистая и азотная кислоты HNO_2 и HNO_3
N_2O_4				
N_2O_5	 (газ)	$t_{пл}$ 32	$4HNO_3 + P_4O_{10} \rightarrow 2N_2O_5\uparrow + 4HPO_3$ $4AgNO_3 + 2Cl_2 \rightarrow 4AgCl + 2N_2O_5\uparrow + O_2\uparrow$	Азотная кислота HNO_3, нитраты
	$[NO_2]^+[NO_3]^-$ (твердое вещество)			

На родиевом катализаторе NO окисляет угарный газ до диоксида:

$$2NO + CO \rightarrow N_2 + CO_2$$

Устройства, работа которых основана на этой реакции, устанавливают в выхлопной трубе автомобилей, чтобы не допустить опасных выбросов в атмосферу; в среде автомобилистов эти устройства называют просто катализаторами.

Оксид азота(+2) NO проявляет и восстановительные свойства. При низкой температуре он легко окисляется кислородом, превращаясь в NO_2. Реакция NO с кислородом протекает с очень высокой скоростью, так как обе реагирующие частицы содержат неспаренные электроны. По-видимому, первоначальным актом их взаимодействия является присоединение двух молекул NO к молекуле кислорода O_2 с образованием интермедиата ONOONO, который затем распадается на две молекулы диоксида азота.

Потеря молекулой NO одного электрона энергетически выгодна и приводит к увеличению кратности связи. Так, при взаимодействии NO с хлором (катализатор — активированный уголь) образуется нитрозилхлорид NOCl — оранжево-красный газ ($t_{кип}$ –5,6 °C) с явно выраженными окислительными свойствами. NOCl полностью гидролизуется водой:

$$NOCl + H_2O \xrightarrow{0\ °C} HNO_2 + HCl$$

При пропускании монооксида азота в раствор сульфата железа(+2) появляется бурая окраска. Она обусловлена нитрозильным комплексом, в образование которого вносят вклад как вакантные орбитали железа, так и вакантные орбитали молекулы NO:

$$FeSO_4 + NO + 5H_2O \rightarrow [Fe(H_2O)_5NO]SO_4$$

Эта реакция используется для обнаружения нитрат-ионов: в исследуемый раствор добавляют раствор сульфата железа(+2), подкисленный концентрированной серной кислотой, — в присутствии нитратов возникает бурое кольцо. При этом часть ионов Fe^{2+} расходуется на восстановление нитрата до NO, который дает с оставшимися ионами железа(+2) реакцию «бурого кольца».

В расплаве щелочи NO диспропорционирует:

$$NO + 4KOH \rightarrow N_2 + 2KNO_2 + 2H_2O$$

Оксид азота(+2) в небольших концентрациях играет важную роль в регуляции иммунной системы, в процессах передачи нервных импульсов и регуляции давления крови. Именно NO — действующее начало органических нитратов и нитритов, используемых в качестве лекарственных средств.

Оксид N_2O_3 образуется в виде синей жидкости при охлаждении эквимолярной смеси NO и NO_2 (табл. 13.5). Методы его получения взаимодействием крахмала или оксида мышьяка(+3) с азотной кислотой предполагают использование в роли окислителя HNO_3 такой концентрации, которая дает в качестве продуктов восстановления равные количества NO и NO_2. В наиболее устойчивой форме оксида азота(+3) два атома азота имеют разное координационное окружение, что формально подразумевает и различные степени окисления. Однако в литературе принято считать это вещество оксидом азота(+3), основываясь на факте существования метастабильной формы симметричного строения (рис. 13.7), которая была стабилизирована в матрице при низкой температуре.

Слабая азотистая кислота HNO_2 известна лишь в растворах, которые имеют голубую окраску. Растворы азотистой кислоты хранят на холоде, уже при комнатной температуре они разлагаются:

$$3HNO_2 \rightarrow HNO_3 + 2NO\uparrow + H_2O$$

Нитриты большинства металлов устойчивы в твердом виде и в растворе. Они хорошо растворимы в воде, при нагревании разлагаются:

$$2NaNO_2 \xrightarrow{800\ ^\circ C} Na_2O + NO + NO_2$$

Нитриты щелочных металлов бурно реагируют с типичными восстановителями — углем, серой. По окислительной способности в твердом виде и в растворе нитриты превосходят нитраты.

Азотистая кислота даже в разбавленных водных растворах по окислительной способности превосходит азотную. Так, нитриты в подкисленном растворе способны выделять иод из иодида ка-

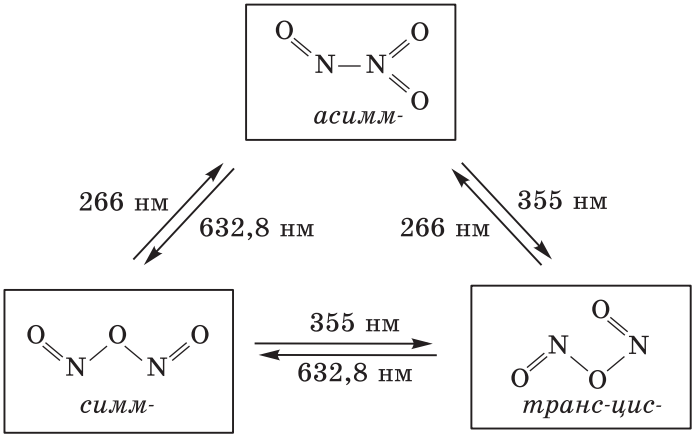


Рис. 13.7. Изомеризация оксида N_2O_3

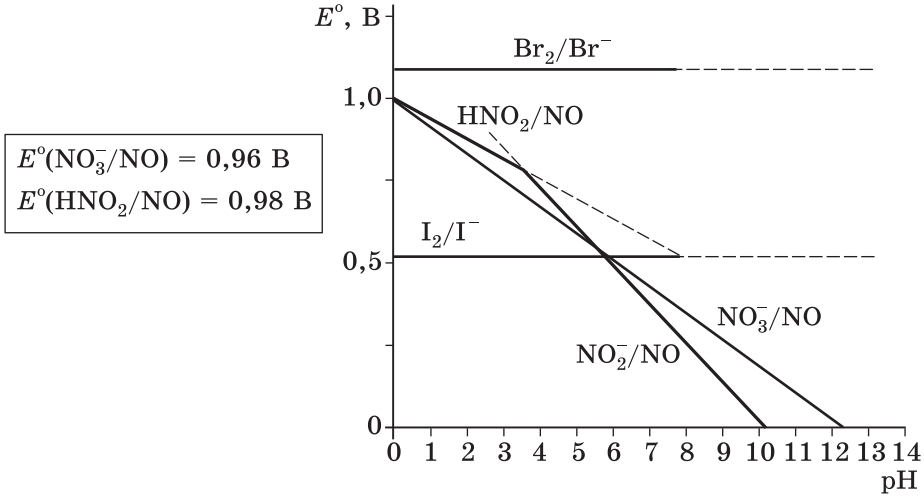


Рис. 13.8. Диаграмма *E*–pH, иллюстрирующая возможность окисления иодид- и бромид-ионов нитрат- и нитрит-ионами в разных средах

лия, окисляют сероводород до серы. Нитрат-ионы в разбавленном растворе окислительных свойств практически не проявляют, хотя такие процессы термодинамически возможны. Стандартные электродные потенциалы двух окислительно-восстановительных пар $E°(HNO_2/NO)$ и $E°(NO_3^-/NO)$ различаются менее чем на 2% (рис. 13.8). Следовательно, причина такого поведения нитритов и нитратов в основном кинетическая. Плоскотреугольный нитрат-ион симметричен, он стабилизирован $p\pi$–$p\pi$-взаимодействиями, в которых участвуют три атома кислорода. В нитрит-ионе более низкая симметрия и менее протяженная π-система. В кислой среде нитрит-ион, в отличие от нитрата, протонирован (азотистая кислота слабая), что еще более понижает симметрию и уменьшает π-систему до одной кратной связи: H—O—N═O.

В отличие от нитратов, для нитритов более характерны восстановительные свойства: они обесцвечивают бромную воду и подкисленный раствор перманганата калия:

$$5KNO_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow$$
$$\rightarrow 2MnSO_4 + 5KNO_3 + K_2SO_4 + 3H_2O$$

Окислительные свойства нитриты проявляют в реакциях с сильными восстановителями:

$$2NaNO_2 + 3H_2S + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + N_2 + 3S + 4H_2O$$

В отношении сильных кислот азотистая кислота в отсутствие воды выступает как основание, и в безводной хлорной кислоте равновесие смещено вправо:

$$ON—OH + H—O—ClO_3 \rightleftharpoons NO^+ + ClO_4^- + H_2O$$

Катион нитрозония NO^+ образует соли. Так, при пропускании смеси NO и NO_2 в 70%-ю хлорную кислоту происходит выделение осадка перхлората нитрозония $[NO^+][ClO_4^-]$. Бесцветные кристаллы гидросульфата нитрозония (нитрозилсерной кислоты) получают насыщением безводной азотной кислоты сернистым газом:

$$NO_2 + SO_2 + H_2O \rightarrow [NO^+][HSO_4^-]$$

Соли нитрозония находят применение в синтезе:

$$Cu + 2[NO^+][ClO_4^-] \xrightarrow{MeCN} Cu(ClO_4)_2 + 2NO$$

$$Na + [NO^+][SbCl_6^-] \xrightarrow{SO_2} Na^+[SbCl_6^-] + NO$$

В воде они гидролизуются:

$$2[NO^+][HSO_4^-] + H_2O \rightarrow NO + NO_2 + 2H_2SO_4$$

Оксид азота(+4) состоит из молекул NO_2, которые частично димеризованы:

$$\underset{\text{оранжево-коричневый}}{2NO_2} \rightleftarrows \underset{\text{бесцветный}}{N_2O_4} \qquad \Delta H^\circ = -57{,}2\ \text{кДж/моль}$$

Окраска мономера NO_2 вызвана переходом неспаренного электрона на разрыхляющую МО. Положение равновесия зависит от температуры. О направлении смещения этого равновесия легко судить по интенсивности окраски: чем выше температура, тем она интенсивнее. Твердый оксид азота(+4) бесцветный, так как состоит исключительно из молекул димера. В газовой фазе при 27 °C доля мономера 21%, при 135 °C 99%. Твердый N_2O_4 также имеет молекулярную структуру, однако у фазы высокого давления ионное строение: $[NO^+][NO_3^-]$.

Жидкий диоксид азота подвержен автоионизации, степень которой возрастает в присутствии донорных растворителей (эфиров, кетонов, аминов):

$$N_2O_4 \rightleftarrows NO^+ + NO_3^-$$

В жидком N_2O_4 проводят синтез безводных нитратов. При этом на первой стадии образуется нитрозильный комплекс, который разрушают нагреванием в вакууме:

$$Cu + N_2O_4 \xrightarrow{0\ ^\circ C,\ CH_3COOCH_3} [NO][Cu(NO_3)_3] \xrightarrow[-2NO_2]{t} Cu(NO_3)_2$$

$$FeCl_3 + 4N_2O_4 \xrightarrow[-3NOCl]{0\ ^\circ C,\ CH_3COOCH_3} [NO][Fe(NO_3)_4] \xrightarrow[-2NO_2]{t} Fe(NO_3)_3$$

Оксид азота(+4) хорошо растворяется в воде, превращаясь в смесь азотной и азотистой кислот; в присутствии окислителя (хлора, кислорода) образуется только азотная кислота. В щелочной среде даже в присутствии кислорода образуется смесь нитрата и нитрита.

NO_2 — сильный окислитель, в нем вспыхивает тлеющая лучинка, горят сера, селен, фосфор, многие металлы:

$$Se + 2NO_2 \rightarrow SeO_2 + 2NO\uparrow$$

Жидкий оксид азота(+4) применяется как окислитель ракетного топлива (гептила).

Высший оксид азота N_2O_5 образует неустойчивые ионные кристаллы $[NO_2]^+[NO_3]^-$ с периодом полураспада 10 ч. Он бурно реагирует с водой, превращаясь в азотную кислоту. Входящий в его состав линейный катион нитрония NO_2^+ является мощным окислителем. В лаборатории оксид азота(+5) используют для синтеза безводных нитратов, образующийся комплекс с ионом нитрония разрушают нагреванием:

$$AlCl_3 + 4N_2O_5 \rightarrow [NO_2]^+[Al(NO_3)_4]^- + 3NO_2Cl$$

Азотная кислота — летучая, дымящая на воздухе жидкость ($t_{кип}$ 82,6 °C) с резким запахом, неограниченно растворимая в воде. В лабораториях обычно используют не 100%-ю («дымящую»), а 68%-ю HNO_3, соответствующую азеотропу. Такую кислоту называют концентрированной. В промышленности ее получают каталитическим окислением аммиака кислородом воздуха на платиновом катализаторе:

$$4NH_3 + 5O_2 \xrightarrow{Pt-Rh} 6H_2O + 4NO$$

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$$

Образующийся диоксид NO_2 поглощается водой в условиях избытка воздуха:

$$4NO_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4HNO_3$$

Для получения дымящей кислоты в лаборатории на твердый нитрат натрия или калия действуют концентрированной H_2SO_4:

$$NaNO_3 + H_2SO_4 \rightarrow HNO_3\uparrow + NaHSO_4$$

Образующийся летучий продукт отгоняют из реакционной смеси при небольшом нагревании.

Крепкие растворы азотной кислоты хранят в темных склянках, так как на свету кислота разлагается с образованием NO_2 и раствор кислоты приобретает бурую окраску:

$$4HNO_3 \rightarrow 4NO_2 + 2H_2O + O_2$$

Молекула HNO_3 плоская, две связи N—O делокализованы и имеют кратность 1,5. Благодаря плоскому строению молекула HNO_3 доступна для атаки сверху и снизу, что облегчает электронный перенос и снимает кинетические препятствия в реакции

окисления. В концентрированных растворах азотной кислоты происходит самоионизация:

$$3HNO_3 \rightleftarrows H_3O^+ + 2NO_3^- + NO_2^+$$

В безводной серной кислоте азотная кислота ведет себя как основание:

$$HNO_3 + 2H_2SO_4 \rightleftarrows H_3O^+ + 2HSO_4^- + NO_2^+ \qquad K \approx 22$$

В сравнении с молекулой азотной кислоты ион нитрония NO_2^+ еще более доступен для электронного переноса. Это типичный одноэлектронный окислитель, превращающийся в NO_2. В этой системе наиболее слабый окислитель — плоский симметричный нитрат-ион. В отсутствие ионов H^+, т. е. в нейтральных средах, он не демонстрирует заметной окислительной активности. Окислительные свойства даже разбавленных растворов азотной кислоты связаны с возможностью протонирования нитрат-иона. Окисление азотной кислотой многих веществ (металлов, неметаллов, сульфидов и др.) происходит через сложную последовательность стадий; механизм этого процесса не изучен. По-видимому, на начальной стадии происходит восстановление ионов H^+ до атомарного водорода H — радикалов $H^\bullet$. Будучи связанными с поверхностью металла, они последовательно восстанавливают нитрат-ионы:

$$M + nH^+ \rightarrow M^{n+} + nH^\bullet$$

$$H^\bullet + HNO_3 \rightarrow {}^\bullet NO_2\uparrow + H_2O$$

$${}^\bullet NO_2 + H^+ + \bar{e} \rightarrow HNO_2 \rightarrow N_2O_3\ (NO\uparrow + NO_2\uparrow) + H_2O$$

$$HNO_2 + H^+ + \bar{e} \rightarrow NO + H_2O$$

$$2NO + 2H^+ + 2\bar{e} \rightarrow [H_2N_2O_2] \rightarrow N_2O\uparrow + H_2O$$

$$[H_2N_2O_2] + 2H^+ + 2\bar{e} \rightarrow N_2\uparrow + 2H_2O$$

В некоторых случаях подобный механизм может не реализоваться по кинетическим причинам, что приводит к выделению водорода. Примером служит взаимодействие магния и марганца с 20%-й азотной кислотой.

Важно понимать, что запись многих уравнений (в учебных целях) носит формальный характер (рис. 13.9). Тем не менее при составлении уравнений реакций с участием азотной кислоты следует учитывать несколько правил:

1. Концентрированная азотная кислота (7–16 М, >30%) восстанавливается, как правило, до NO_2, но с активными металлами

восстанавление концентрированной азотной кислоты идет до N_2O и N_2. Механизм этих реакций неизвестен. Так, натрий бурно реагирует с 16 М HNO_3 с выделением бесцветных газов.

2. При взаимодействии разбавленной азотной кислоты (3–6 М, 10–30%) с металлами могут образовываться NO, N_2O, N_2, причем, чем ниже концентрация кислоты, тем полнее идет восстановление. При записи уравнений реакций с 30%-й азотной кислотой принято считать, что при восстановлении образуется NO:

$$Fe + 4HNO_3(30\%) \rightarrow Fe(NO_3)_3 + NO + 2H_2O$$

Для предсказания продукта, образование которого наиболее выгодно термодинамически, можно использовать стандартные электродные потенциалы. Очень разбавленная азотная кислота (0,1–3 М,

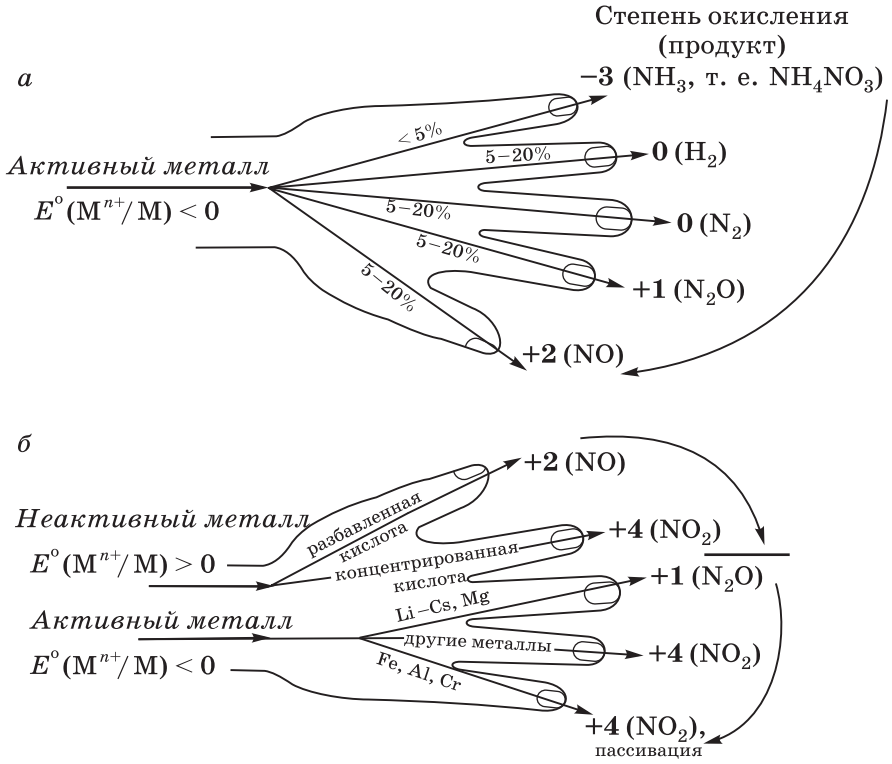


Рис. 13.9. Мнемоническое представление восстановления азотной кислоты металлами (с указанием важнейших продуктов) в зависимости от концентрации кислоты и активности металла (с изменениями из [*Sulcius A.*, J. Chem. Educ., 2015, **92**(12), p. 1971–1972]): *а* — активные металлы с разбавленной кислотой; *б* — металлы с концентрированной кислотой и разбавленные с кислотой разных концентраций

или <10%) восстанавливается металлами средней и низкой активности до иона аммония. Благодаря этому в растворе создается восстановительная среда, стабилизирующая металл в низкой степени окисления:

$$4M + 10HNO_3(3\%) \rightarrow 4M(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O \qquad M = Sn, Fe$$

На практике нужно учитывать, что эти реакции происходят очень медленно, несколько недель.

3. Некоторые металлы (Al, Cr, Fe, Bi) в концентрированной азотной кислоте на холоде пассивируются. Это сложный электрохимический процесс, связанный с изменением состояния поверхности, подавлением активных центров (OH-групп, находящихся на поверхности металла), например путем их оксоляции. Некоторые активные металлы (Ca, Ba) в концентрированной азотной кислоте покрываются пленкой нитрата, нерастворимого в этой среде, и реакция прекращается.

Многие металлы, не реагирующие с азотной кислотой, растворяют в «царской водке» (так называют смесь трех объемов соляной кислоты и одного объема азотной). В царской водке устанавливается равновесие, образующийся нитрозилхлорид придает ей оранжевую окраску:

$$4H_3O^+ + 3Cl^- + HNO_3 \rightleftarrows NOCl + Cl_2 + 6H_2O$$

Благодаря высокой концентрации хлорид-ионов ионы металла связываются в хлоридный комплекс, что также способствует растворению металла. С царской водкой реагируют металлы, образующие прочные хлоридные комплексы, — олово, золото, платина:

$$Au + HNO_3 + 4HCl \rightarrow H[AuCl_4] + 4NO + 2H_2O$$

Металлы 4–6 групп (Nb, Ta, Mo, W) образуют устойчивые фторидные комплексы, поэтому для их растворения используют смесь азотной и плавиковой кислот:

$$3Zr + 4HNO_3 + 21HF \rightarrow 3H_3[ZrF_7] + 4NO + 8H_2O$$

Нитраты хорошо растворимы в воде. Они более устойчивы, чем сама кислота, и проявляют окислительные свойства лишь в твердом виде. Смеси нитратов с восстановителями при поджигании воспламеняются:

$$2KNO_3 + 5Mg \rightarrow K_2O + 5MgO + N_2\uparrow$$

Все нитраты при нагревании разлагаются. Большинство нитратов распадается на оксид металла, диоксид азота и кислород:

$$2Ba(NO_3)_2 \xrightarrow{650\ ^\circ C} 2BaO + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow$$

В этой реакции нитрит не образуется, так как выше 200 °C он термически неустойчив! Исключение составляют лишь нитраты щелочных металлов (кроме лития), при несильном нагревании которых удается получить нитрит и кислород. Если оксид неустойчив, в момент образования он распадается на металл и кислород; именно так происходит термолиз нитратов серебра и ртути. Нитрат лития разлагается на оксид, азот и кислород:

$$4LiNO_3 \rightarrow 2Li_2O + 2N_2 + 5O_2$$

Разложение нитрата натрия в зависимости от температуры и давления кислорода может идти до нитрита, пероксида или оксида. Если ионы металла в составе соли проявляют восстановительные свойства (Fe^{2+}, Mn^{2+}, Sn^{2+} и др.), то выделяющийся кислород полностью или частично расходуется на их окисление:

$$3Fe(NO_3)_2 \rightarrow Fe_3O_4 + 6NO_2\uparrow + O_2\uparrow$$

При мягком нагревании нитрата аммония образуются оксид азота(+1) и вода.

Нитраты большинства металлов, кроме щелочных, выделяются из растворов в виде гидратов, которые при попытке обезвоживания гидролизуются в собственной кристаллизационной воде, образуя основные соли и оксосоли. Это усложняет процесс термолиза; тем не менее на конечной стадии этого процесса образуется оксид металла:

$$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O \xrightarrow[-NO_2-O_2-H_2O]{t} Bi_5O(OH)_9(NO_3)_4 \xrightarrow[-NO_2-O_2-H_2O]{t} Bi_2O_3$$

Полное восстановление нитратов возможно осуществить водородом в момент выделения (см. разд. 8.2.2).

ФОСФОР

При сгорании белого фосфора на воздухе в условиях недостатка кислорода образуется оксид фосфора(+3), состоящий из молекул P_4O_6. Его структура является производной от тетраэдра P_4, в котором атомы фосфора связаны кислородными мостиками, расположенными над ребрами тетраэдра (рис. 13.10). Каждый атом фосфора в молекуле P_4O_6 содержит неподеленную пару электронов, т. е. способен к дальнейшему окислению. Последовательно присоединяя кислород, вещество приобретает формулу P_4O_{10}, что соответствует высшему оксиду фосфора. Оба оксида P_4O_6 и P_4O_{10} — твердые вещества, при взаимодействии с водой они превращаются в кислоты; с холодной водой из оксида P_4O_6 образуется фосфористая кислота H_3PO_3.

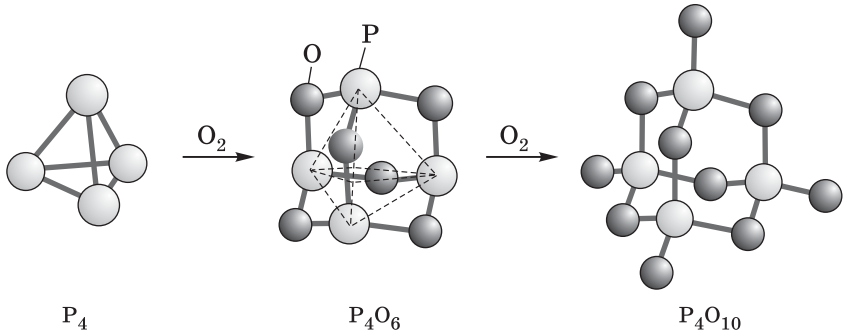


Рис. 13.10. Последовательное окисление белого фосфора

Бесцветные кристаллы фосфористой H_3PO_3 кислоты ($t_{пл}$ 74 °C, разлагается при 197 °C) хорошо растворяются в воде и спирте. Твердая кислота состоит из молекул с тетраэдрической геометрией, в одной из вершин находится атом водорода. В менее полярных средах, чем вода и спирт, возможно существование и другой таутомерной формы $P(OH)_3$, которой соответствуют сложные эфиры алкилфосфиты $P(OR)_3$.

Будучи двухосновной, фосфористая кислота образует два ряда солей — фосфиты M_2HPO_3 и гидрофосфиты MH_2PO_3. Фосфит-ион при нагревании легко окисляется катионами переходных металлов:

$$Ag_2HPO_3 \rightarrow 2Ag\downarrow + HPO_3$$

Благодаря наличию связи P—H фосфиты — мощные восстановители, сравнимые с гидразином. Подобно гидразину, восстановительная активность фосфитов наибольшая в щелочной среде. Фосфористая кислота обесцвечивает иодную воду и раствор перманганата калия:

$$I_2 + H_3PO_3 + H_2O \rightarrow H_3PO_4 + 2HI$$

$$5H_3PO_3 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 5H_3PO_4 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$$

Еще более сильный восстановитель — одноосновная фосфорноватистая кислота H_3PO_2, соли которой (гипофосфиты) образуются при взаимодействии фосфора с щелочью. Все гипофосфиты хорошо растворяются в воде, однако соли многих переходных металлов в присутствии щелочи мгновенно разлагаются:

$$NaH_2PO_2 + 3NaOH + NiCl_2 \rightarrow Ni + Na_2HPO_3 + 2NaCl + 2H_2O$$

На этой реакции основано использование гипофосфита натрия в качестве восстановителя при никелировании стальных и алюминиевых изделий. При действии раствора гипофосфита натрия

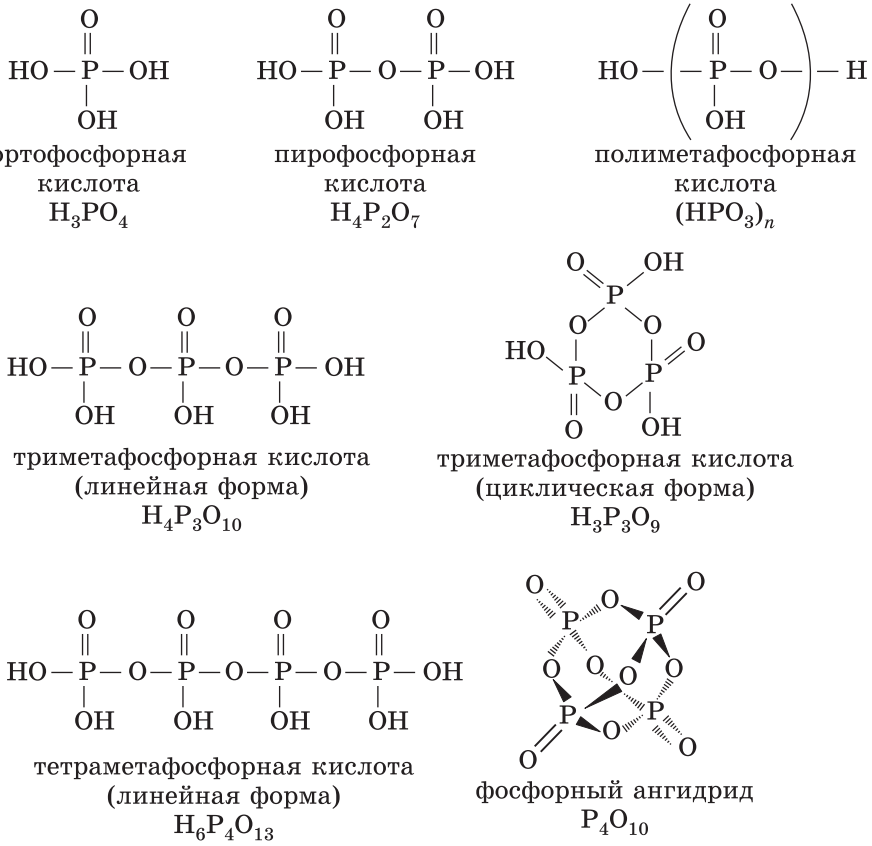


Рис. 13.11. Некоторые фосфорные кислоты и фосфорный ангидрид

на сульфат меди(+2) выделяется осадок, представляющий собой смесь меди и фосфида меди:

$$11CuSO_4 + 8NaH_2PO_2 + 8H_2O \rightarrow$$

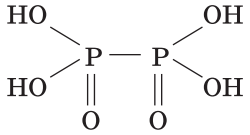
$$\rightarrow 2Cu_3P + 5Cu + 6H_3PO_4 + 8NaHSO_4 + 3H_2SO_4$$

При окислении фосфина пероксидом водорода в сильнощелочной среде образуется белый осадок кристаллогидрата гипофосфата натрия:

$$2PH_3 + 7H_2O_2 + 4NaOH \rightarrow Na_4P_2O_6 \cdot 10H_2O\downarrow + 2H_2O$$

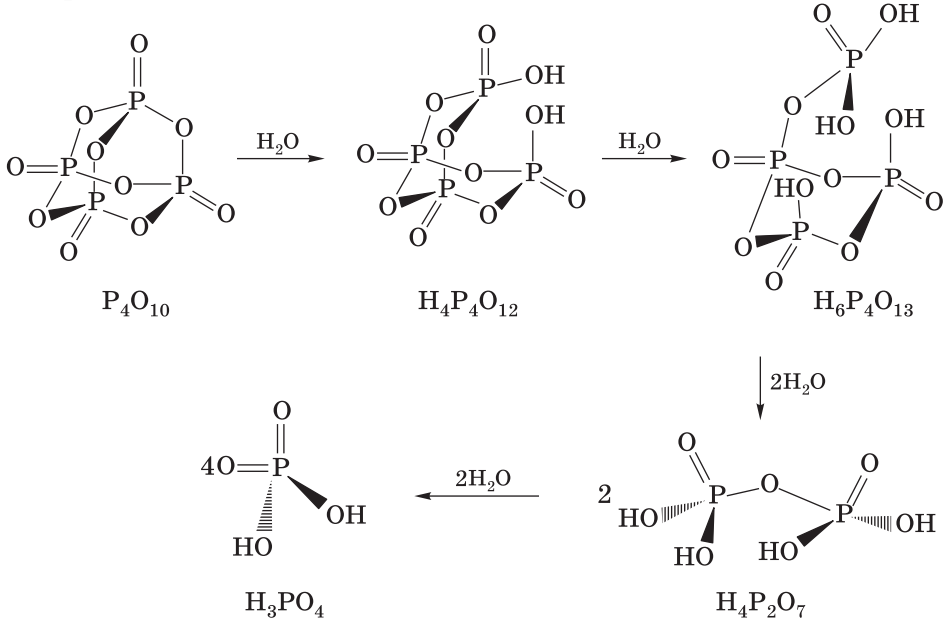
При действии сероводородом на серебряную соль гипофосфата свинца образуется фосфорноватая кислота $H_4P_2O_6$ — бесцветные кристаллы, медленно разлагающиеся даже в холодной воде до

фосфористой и фосфорной кислот. В фосфорноватой кислоте два атома фосфора соединены одинарной связью:



Химия кислородных соединений фосфора в высшей степени окисления в водных растворах представлена многочисленными фосфорными кислотами и их солями. Все эти соединения содержат в качестве структурных элементов тетраэдры $[PO_4]$, которые могут быть изолированными (ортофосфорная кислота H_3PO_4), соединяться в циклы (циклотриметафосфорная кислота $H_3P_3O_9$, циклотетраметафосфорная кислота $H_4P_4O_{12}$ и т. д.) или цепи (пирофосфорная кислота $H_4P_2O_7$, триметафосфорная кислота $H_5P_3O_{10}$ и другие — до полиметафосфорной кислоты $(HPO_3)_n$) (рис. 13.11). Химия этих соединений в водных растворах ограничивается процессами поликонденсации при сохранении координационного числа, причем фосфор не может быть восстановлен даже водородом в момент выделения.

Взаимодействие фосфорного ангидрида P_4O_{10} с ледяной водой приводит к циклической тетраметафосфорной кислоте $(HPO_3)_4$, которая образуется из четырех тетраэдров $[PO_4]$, соединенных в цикл. Под действием ионов H^+, возникающих при диссоциации кислоты, процесс протекает дальше, приводя к раскрытию цикла и образованию смеси кислот:



Конечный продукт взаимодействия фосфорного ангидрида с водой — ортофосфорная кислота. Чтобы ускорить процесс, раствор нагревают до кипения.

Нагревание твердой ортофосфорной кислоты приводит к потере воды и конденсации тетраэдров $[PO_4]$. При этом сначала (260 °C) образуется пирофосфорная кислота, а при дальнейшем нагревании (400 °C) — полиметафосфорная кислота, которая не разлагается даже при сильном прокаливании.

Известны соли всех фосфорных кислот, однако циклические анионы в водных растворах существуют лишь в средах, близких к нейтральным. Цепочечные полифосфат-ионы в растворах более устойчивы к гидролитическому распаду, хотя намного уступают в этом силикатам. В ряду сходных по строению структурных единиц $[SiO_4]$–$[PO_4]$–$[SO_4]$–$[ClO_4]$ по мере уменьшения радиуса центрального атома X и увеличения числа кратных связей X=O склонность к поликонденсации уменьшается. Поэтому неудивительно, что природа выбрала для запасания энергии в клетке именно трифосфатную группировку (в виде аденозинтрифосфата, сокращенно АТФ), при обратимом гидролизе которой с освобождением одного фосфата выделяется значительное количество энергии.

Термодинамически наиболее устойчивы полиметафосфат-ионы, имеющие цепочное строение из конденсированных кислородно-фосфорных тетраэдров. При термолизе многих фосфатов образующиеся продукты содержат полимерные анионы:

$$NaH_2PO_4 \xrightarrow{160\ ^\circ C} NaH_2P_2O_7 \xrightarrow{240\ ^\circ C} Na_3P_3O_9 \xrightarrow{600\ ^\circ C} \boxed{Na(PO_3)_n}$$

$$P_4O_{10} \xrightarrow[0\ ^\circ C]{NaOH} Na_4P_4O_{12} \xrightarrow{350\ ^\circ C} \boxed{Na(PO_3)_n}$$

При обработке продуктов разложения растворами сильных кислот получают полиметафосфорную кислоту, которую легко обнаружить по способности свертывать белок. Коагуляцию белковых молекул способны вызвать полиэлектролиты, к которым принадлежит и метафосфорная кислота. С раствором нитрата серебра полиметафосфаты дают белый осадок $AgPO_3$.

Четырехосновная пирофосфорная кислота $H_4P_2O_7$ образует только два ряда солей — средние $M_4P_2O_7$ и кислые $M_2H_2P_2O_7$, так как величины констант кислотности в парах K_1 и K_2, а также K_3 и K_4 различаются незначительно. При действии нитратом серебра на раствор пирофосфата натрия выпадает белый осадок пирофосфата:

$$4AgNO_3 + 2Na_2H_2P_2O_7 \rightarrow Ag_4P_2O_7\downarrow + H_4P_2O_7 + 4NaNO_3$$

В отличие от метафосфорной, пирофосфорная кислота не свертывает белок. В нейтральной и щелочной средах пирофосфат устойчив, а в кислой среде постепенно разрушается, превращаясь в дигидроортофосфат.

Ортофосфорная кислота H_3PO_4 образует бесцветные кристаллы, состоящие из молекул $PO(OH)_3$, связанных водородными связями в двухмерные слои. Ортофосфорная кислота неограниченно смешивается с водой, и из-за множества водородных связей ее растворы вязкие и склонны к переохлаждению. Будучи трехосновной, ортофосфорная кислота образует три ряда солей: средние фосфаты M_3PO_4 и кислые гидрофосфаты — двухзамещенные M_2HPO_4 и однозамещенные (дигидрофосфаты) MH_2PO_4. Все фосфаты щелочных металлов и аммония хорошо растворяются в воде. Из фосфатов других металлов растворимы лишь дигидрофосфаты. Вследствие гидролиза растворы средних фосфатов щелочных металлов имеют сильнощелочную, гидрофосфаты — слабощелочную, дигидрофосфаты (из-за диссоциации иона $H_2PO_4^-$) — слабокислую реакцию. Сложность гидролитических процессов часто оказывается препятствием к синтезу средних солей. Так, при попытке получить ортофосфат кальция по простой обменной реакции в осадок выпадает основная соль кальция гидроксиапатит — единственный термодинамически стабильный фосфат кальция в водном растворе при pH > 4.

$$4Na_3PO_4 + 5CaCl_2 + H_2O \rightarrow Ca_5(PO_4)_3OH\downarrow + 10NaCl + Na_2HPO_4$$

Минерал гидроксиапатит имеет прочную кристаллическую решетку и очень низкую растворимость (ПР = $1{,}6 \cdot 10^{-58}$). Гидроксогруппы в нем могут изоморфно замещаться на фторид-ионы, что приводит к дальнейшему уменьшению растворимости.

При добавлении в раствор соли кальция растворов, содержащих гидрофосфат-ионы, в осадок выпадает двузамещенный фосфат $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, который встречается в виде минерала брушита. При увеличении pH, например при добавлении аммиака, в зависимости от концентрации раствора дигидрофосфата образуется аморфный осадок среднего фосфата:

$$2Na_2HPO_4 + 3CaCl_2 + 2NH_3 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2\downarrow + 2NH_4Cl + 4NaCl$$

или кристаллический осадок октакальциевого фосфата:

$$8CaCl_2 + 6Na_2HPO_4 + 4NaOH + H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow Ca_8(HPO_4)_2(PO_4)_4 \cdot 5H_2O\downarrow + 16NaCl$$

Обе эти фазы метастабильны и быстро переходят в $Ca_9(HPO_4)(PO_4)_5OH$, а затем в гидроксиапатит. Препаративный синтез октакальциевого фосфата проводят, постепенно прибавляя ионы кальция к фосфатному буферу с pH 5–6, содержащему гидрофосфат- и дигидрофосфат-ионы.

Средний фосфат кальция (существующий в виде высокотемпературной α- и низкотемпературной β-модификаций) удается получить твердофазным синтезом:

$$CaCO_3 + 2CaHPO_4 \xrightarrow{1000\ ^\circ C} Ca_3(PO_4)_2 + H_2O$$

Химия фосфатов кальция изучена детально, так как эти вещества входят в состав костной ткани (гидроксиапатит), служат материалами для имплантатов и стоматологических цементов.

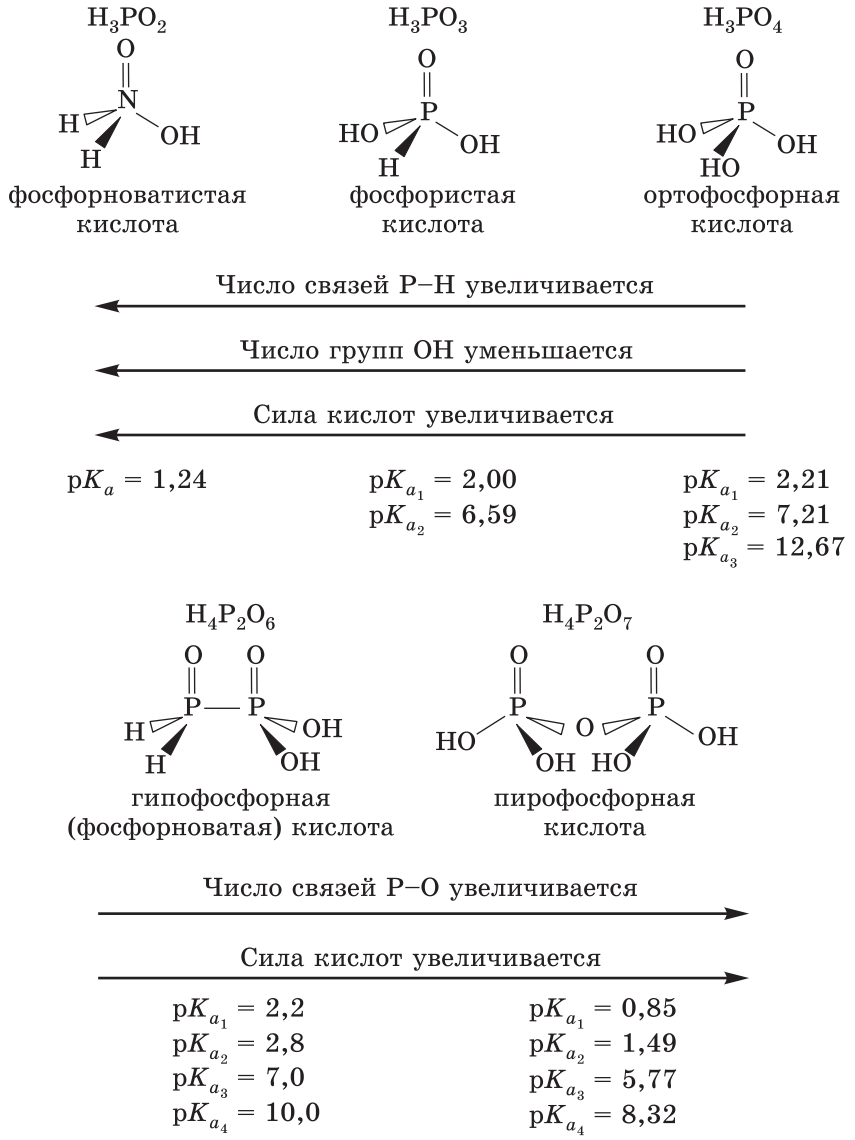
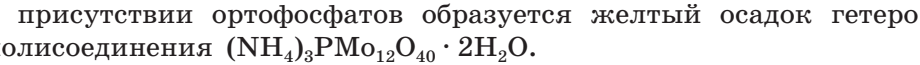


Рис. 13.12. Закономерности изменения свойств оксокислот фосфора

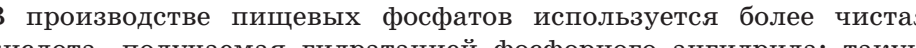
Ионы серебра осаждают из растворов солей ортофосфорной кислоты средний фосфат:



$$Na_2HPO_4 + 3AgNO_3 + NH_3 \rightarrow Ag_3PO_4\downarrow + NH_4NO_3 + 2NaNO_3$$

Реакцию нужно проводить в средах, близких к нейтральным. Желтый цвет осадка легко позволяет отличить его от серебряных солей других фосфорных кислот. Еще одним реагентом на ортофосфорную кислоту и ее соли служит «молибденовая жидкость» — раствор молибдата аммония, подкисленный азотной кислотой: в присутствии ортофосфатов образуется желтый осадок гетерополисоединения $(NH_4)_3PMo_{12}O_{40} \cdot 2H_2O$.

Ортофосфорную кислоту, идущую на производство минеральных удобрений, получают при переработке апатитовых руд:



$$Ca_5(PO_4)F + 5H_2SO_4 + 10H_2O \rightarrow 5CaSO_4 \cdot 2H_2O + 3H_3PO_4 + HF$$

В производстве пищевых фосфатов используется более чистая кислота, получаемая гидратацией фосфорного ангидрида; такую кислоту называют «термической».

В ряду $H_3PO_2 \rightarrow H_3PO_3 \rightarrow H_3PO_4$ сила кислот ослабевает, что объясняется последовательным увеличением числа OH-групп при постоянном числе концевых атомов кислорода, оттягивающих электронную плотность с атома фосфора (рис. 13.12). Восстановительная способность в ряду фосфорных кислот уменьшается с увеличением степени окисления фосфора.

МЫШЬЯК

Химия кислородных соединений мышьяка во многом похожа на химию фосфора. Наличие $3d^{10}$-оболочки приводит к дестабилизации высшей степени окисления, на что указывает низкая термическая устойчивость высшего оксида и проявление арсенатами окислительных свойств в растворах. Оксид мышьяка(+3) As_2O_3 (так называемый белый мышьяк), образующийся в виде белого летучего порошка при горении мышьяка на воздухе, состоит из молекул As_4O_6, строение которых аналогично P_4O_6. Оксид As_2O_3 малорастворим в воде, его водный раствор проявляет свойства кислоты. Очень слабая мышьяковистая кислота ($pK_a = 9{,}26$) известна только в разбавленном растворе, где она присутствует в виде молекул $As(OH)_3$ с пирамидальной геометрией. Твердые арсениты соответствуют как орто-, так и метаформе мышьяковистой кислоты (рис. 13.13). Желто-зеленый порошок арсенита меди $CuHAsO_3$ долгое время использовали в качестве зеленого пигмента (зелень Шееле). Именно он придавал зеленый цвет

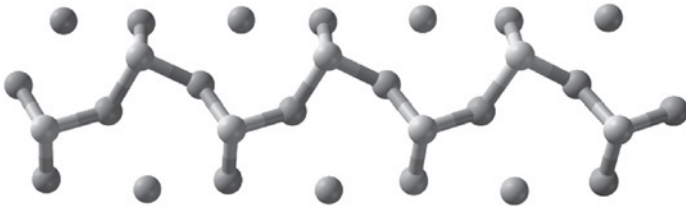


Рис. 13.13. Фрагмент полимерной цепи в структуре метаарсенита натрия $NaAsO_2$

обоям в спальне Наполеона на острове Святой Елены. При внесении в щелочь он образует ярко-синий раствор, при кипячении которого выделяется красный осадок оксида меди(+1):

$$2CuHAsO_3 + 6NaOH \xrightarrow{t} Na_3AsO_4 + Cu_2O\downarrow + Na_3AsO_3 + 4H_2O$$

Мышьяковистая кислота — более слабый восстановитель, чем фосфористая, однако обесцвечивает иодную воду.

При растворении белого мышьяка As_2O_3 в концентрированной соляной кислоте образуется трихлорид $AsCl_3$ — тяжелая маслянистая жидкость ($t_{кип}$ 130 °C), которая лишь обратимо гидролизуется водой. Об обратимости гидролиза свидетельствует тот факт, что при кипячении раствора H_3AsO_3, насыщенного хлороводородом, мышьяк может быть удален из него полностью в виде $AsCl_3$.

При окислении мышьяка или мышьяковистого ангидрида концентрированной азотной кислотой образуется раствор, из которого кристаллизуется мышьяковая кислота:

$$As_2O_3 + 4HNO_3 + H_2O \rightarrow 2H_3AsO_4 + 4NO_2$$

Осторожным нагреванием кристаллической кислоты H_2AsO_4 получают ее ангидрид As_2O_5.

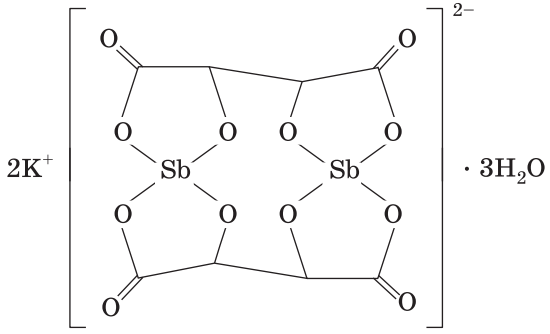
По строению и кислотным свойствам мышьяковая кислота напоминает ортофосфорную (pK_{a1} = 2,24; pK_{a2} = 6,96; pK_{a3} = 11,5). Соли мышьяковой кислоты, например арсенаты натрия Na_3AsO_4, Na_2HAsO_4, NaH_2AsO_4, часто изоморфны соответствующим фосфатам. Поэтому мышьяк, попадая в организм, аккумулируется в костной ткани, откуда постепенно (годами) проникает в кровь. Из нейтральных или слабощелочных растворов арсенатов ионы серебра осаждают средний арсенат Ag_3AsO_4, однако, в отличие от желтого фосфата, он коричневый; это качественная реакция на арсенат-ион. Известны ди- и циклические тетраарсенаты, аналогичные пиро- и метафосфатам.

В отличие от фосфорной кислоты мышьяковая кислота и ее соли могут быть восстановлены в водном растворе сернистым газом, хлоридом олова(+2) и гидразином.

СУРЬМА

Белый порошок оксида Sb_2O_3, образующийся при сгорании сурьмы на воздухе, представляет собой смесь ромбической (преобладает) и кубической (примесь) модификаций. Ромбическая форма известна как минерал валентинит; вещество состоит из полимерных цепей и устойчиво при температуре выше 606 °C. При более низкой температуре образуется молекулярная кубическая модификация (минерал сенармонтит), построенная аналогично оксиду фосфора(+3). У обеих модификаций Sb_2O_3 амфотерные свойства. Они не растворяются в воде, но при обработке концентрированной соляной кислотой образуют трихлорид $SbCl_3$, в олеуме — сульфат $Sb_2(SO_4)_3$, в дымящей азотной кислоте — нитрат $Sb(NO_3)_3$. Все эти соединения ковалентные, легко гидролизуются водой до оксосолей антимонила, причем при низких концентрациях сурьмы после гидролиза в растворе присутствуют ионы $[SbO(H_2O)_5]^+$, которые в более концентрированных растворах претерпевают поликонденсацию. Этим объясняется наличие в продуктах гидролиза нитрата сурьмы(+3) $Sb(NO_3)_3$ соединений $Sb_4O_4(OH)_2(NO_3)_2$, $Sb_4O_5(OH)(NO_3)$ и др., в которых пирамиды $[SbO_3]$ связаны друг с другом оксомостиками и нитратными группами. Аналогичное строение имеет и оксосульфат, по составу соответствующий минералу клебельсбергиту $Sb_4O_4(OH)_2(SO_4)$, который в лаборатории может быть получен при кипячении оксида сурьмы(+3) с концентрированной серной кислотой.

При растворении оксида сурьмы(+3) в горячем растворе гидротартрата калия образуется бесцветный раствор, из которого кристаллизуется хелатный комплекс $K_2Sb_2(C_4H_2O_6)_2$:



Это вещество известно как рвотный камень из-за способности вызывать рвоту. В монастырях в Средние века вино выдерживали в емкостях из сплава олова и сурьмы. При этом окисленная с поверхности сурьма медленно переходила в вино в виде комплексной соли. По легенде, в бенедиктинских монастырях[1]

[1] Монастыри монашеского ордена св. Бенедикта.

такие напитки даже использовали, чтобы выработать у монахов неприязнь к спиртному. С этим связывают и латинское название сурьмы — antimonium, означающее «против монахов».

При обработке винного камня соляной кислотой или при внесении трихлорида сурьмы в воду выпадает белый осадок SbOCl, растворимый в соляной кислоте с образованием смеси хлоридных и гидроксохлоридных комплексов. Именно поэтому растворение $SbCl_3$ проводят не в воде, а в соляной кислоте. Осадок SbOCl представляет собой оксохлорид сурьмы, но он не содержит ионов SbO^+ и имеет слоистую структуру. В щелочных растворах оксида сурьмы(+3) присутствуют тетрагидроксоантимонит-ионы $[Sb(OH)_4]^-$. Твердые антимониты, например $NaSbO_2$, имеют полимерное строение.

Антимониты проявляют восстановительные свойства и могут быть окислены солями серебра:

$$K[Sb(OH)_4] + 2AgNO_3 + 2KOH \rightarrow K[Sb(OH)_6] + 2Ag\downarrow + 2KNO_3$$

При действии на раствор солей сурьмы содой или щелочью, а также при подкислении антимонитов образуется белый осадок гидратированного оксида с амфотерными свойствами ($pK_{a1} = 11{,}82$; $pK_{b1} = 12{,}58$), нерастворимый в аммиаке и карбонате аммония:

$$2SbCl_3 + 3Na_2CO_3 + xH_2O \rightarrow Sb_2O_3 \cdot xH_2O + 3CO_2 + 6NaCl$$

В присутствии иодид-ионов из раствора трихлорида сурьмы выделяется красный осадок SbI_3, а при кипячении с тиосульфатом — оранжевый осадок Sb_2S_3.

Высший оксид сурьмы Sb_2O_5 представляет собой бледно-желтый порошок, плохо растворимый в воде. Его получают окислением низших оксидов кислородом в автоклаве при повышенном давлении. В структуре оксида Sb_2O_5 атомы сурьмы находятся в октаэдрическом кислородном окружении. При нагревании вещество легко отдает кислород, образуя смешанный оксид Sb_2O_4 ($Sb^{+3}Sb^{+5}O_4$) и более сложные фазы. Именно эти соединения могут, наряду с Sb_2O_3, присутствовать в продуктах обжига сульфида сурьмы.

Растворением сурьмяного ангидрида в щелочи получают антимонаты. В водных растворах они существуют как анионы $[Sb(OH)_6]^-$. Антимонат натрия $Na[Sb(OH)_6]$ — редкий пример нерастворимой в воде соли щелочного металла:

$$NaCl + K[Sb(OH)_6] \rightarrow Na[Sb(OH)_6]\downarrow + KCl$$

При действии на антимонаты(+5) кислотами в осадок выпадает белый гидрат $Sb_2O_5 \cdot xH_2O$; кристаллический продукт имеет состав $Sb_5O_{12}(OH) \cdot H_2O$. Влажный гидратированный оксид окрашивает лакмус в красный цвет вследствие незначительной диссоциации:

$$Sb_5O_{12}(OH) \cdot H_2O + 16H_2O \rightleftarrows 5H^+ + 5[Sb(OH)_6]^- \quad pK_a = 2{,}85$$

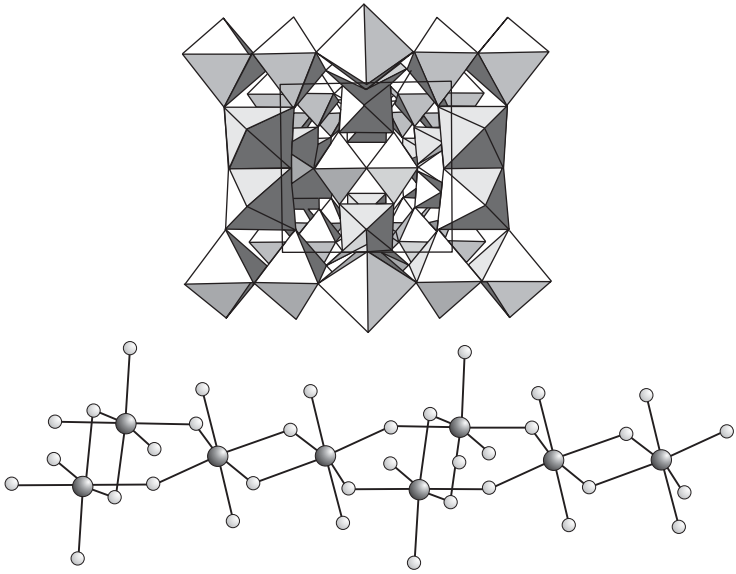


Рис. 13.14. Структура антимоната калия $KSbO_3$

Из водного раствора гидроксоантимоната(+5) калия кристаллизуется $K_4Sb_6O_{16}(OH)_2$. Твердые антимонаты ($KSbO_3$, $FeSbO_4$), получаемые сплавлением Sb_2O_5 с щелочами и оксидами металлов, по составу напоминают фосфаты, однако в их структуре присутствуют октаэдры SbO_6, конденсированные вершинами и ребрами. Структурный тип $KSbO_3$ отличается от структуры перовскита наличием фрагментов из двух конденсированных октаэдров с общим ребром, которые, соединяясь общими вершинами с другими димерами, формируют общий каркас (рис. 13.14). При высоком давлении получена полиморфная модификация антимоната натрия $NaSbO_3$ с искаженной структурой перовскита. Сурьма(+5) образует хлоридные комплексы. Их получают, растворяя оксид Sb_2O_5 в концентрированной соляной кислоте:

$$Sb_2O_5 + 12HCl \rightarrow 2H[SbCl_6] + 5H_2O$$

При разбавлении раствора комплекс гидролизуется, а при интенсивном кипячении разлагается, выделяя хлор. При действии на него цинком образуется сурьма в виде серого осадка.

ВИСМУТ

Оксид висмут Bi_2O_3 существует в виде пяти полиморфных модификаций. При комнатной температуре устойчива моноклинная α-форма, в которой чередуются слои атомов кислорода и

висмута, где у висмута КЧ = 5 и 6. α-Bi_2O_3 — это желтый порошок не растворяющийся в воде и в щелочах, но легко растворяющийся в кислотах с образованием бесцветных растворов солей висмута(+3). Ион $[Bi(H_2O)_9]^{3+}$ устойчив лишь в сильнокислых средах; уже при pH 2–4 он гидролизуется, превращаясь в октаэдрический оксокатион $[Bi_6O_4(OH)_4]^{6+}$, изученный в растворе и выделенный в виде солей (рис. 13.15):

$$6Bi^{3+} + 8H_2O \rightleftarrows [Bi_6O_4(OH)_4]^{6+} + 12H^+$$

При добавлении щелочи или водного раствора аммиака выпадает белый осадок гидроксида переменного состава, условно описываемый формулой BiOOH (pK_b = 7,62). При нагревании гидроксид легко теряет воду, превращаясь в оксид.

Карбонаты щелочных металлов и аммония выделяют из растворов солей висмута(+3) осадок основной соли переменного состава. Действием на наночастицы висмута раствором угольной кислоты удалось получить оксокарбонат $(BiO)_2CO_3$ (минерал висмутит), в структуре которого изолированные карбонат-ионы находятся между слоями $(BiO)_n^{2n+}$.

Иодид калия выделяет из концентрированных подкисленных растворов солей висмута черный осадок BiI_3. При разбавлении водой он превращается в оранжевый оксоиодид, а в избытке иодида образует темно-коричневые ионы $[BiI_4]^-$ полимерного строения, состоящие из конденсированных октаэдров $[BiI_6]$.

Степень окисления +3 для висмута наиболее типична. Окисление проводят в щелочной среде действием хлора, пероксидов и пероксосолей:

$$Bi(OH)_3 + 3KOH + K_2S_2O_8 \rightarrow KBiO_3 + 2K_2SO_4 + 3H_2O$$

Образующиеся соли (висмутаты) представляют собой желтые, красно-коричневые или почти черные порошки, содержащие висмут в октаэдрическом окружении. Ярко-красные кристаллы висмутата калия $KBiO_3$, полученные при электролизе расплава гидроксида калия с добавленным в него оксидом висмута(+3), имеют структуру $KSbO_3$. Известны и соединения более сложного состава, например $Sr_4BiO_6(OH)$. Висмутаты — очень сильные

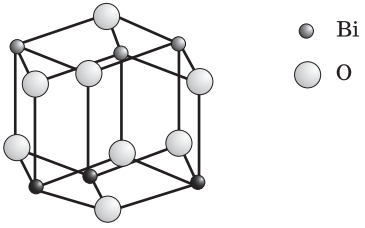


Рис. 13.15. Строение катиона $[Bi_6O_4(OH)_4]^{6+}$ в кристаллической структуре $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6$. Атомы водорода не показаны

окислители в кислой среде. Они способны окислить соляную кислоту до хлора, а соли марганца(+2) — до перманганата:

$$5KBiO_3 + 2Mn(NO_3)_2 + 14HNO_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow 2KMnO_4 + 5Bi(NO_3)_3 + 3KNO_3 + 7H_2O$$

При подкислении висмутатов на холоде образуется неустойчивый коричневый осадок гидратированного оксида переменного состава $BiO_{2,03 \div 2,37} \cdot xH_2O$, $x = 0,1 \div 0,15$, который при добавлении щелочей растворяется. При слабом нагревании осадок выделяет кислород.

Смешанный оксид Bi_2O_4 ($Bi^{+3}Bi^{+5}O_4$), построенный аналогично соответствующему оксиду сурьмы, получен нагреванием висмутата в растворе нитрата натрия:

$$4NaBiO_3 + 2H_2O \xrightarrow[140\ ^\circ C]{NaNO_3} 2Bi_2O_4 + 4NaOH + 3O_2$$

Если повысить температуру до 170 °C, то образуется Bi_4O_7.

13.6. Сульфиды и тиосоли мышьяка, сурьмы и висмута

Высокое сродство к сере характерно для постпереходных элементов 13–15 групп. В водных растворах синтез сульфидов проводят в кислой среде:

$$XCl_3 + 3H_2S \rightarrow X_2S_3\downarrow + 2HCl \quad (X = As, Sb, Bi)$$

$$2Na_3AsO_4 + 6HCl + 5H_2S \rightarrow As_2S_5\downarrow + 6NaCl + 8H_2O$$

$$Sb_2O_5 + 5H_2S \rightarrow Sb_2S_5\downarrow + 5H_2O$$

Выпадающие осадки окрашены в яркие цвета: желтый As_2S_3, желто-оранжевый As_2S_5 (содержит примесь As_2S_3 и S), оранжево-красные Sb_2S_3 и Sb_2S_5, черно-коричневый Bi_2S_3. Они аморфны, гидратированы, разлагаются кислотами. Трисульфиды со временем кристаллизуются, быстрее — при кипячении.

Строение сульфидов X_2S_5 неизвестно. По данным мёссбауэровской спектроскопии, вещество состава Sb_2S_5 содержит сурьму только в степени окисления +3, т. е. это дисульфид $(Sb^{3+})_2(S_2^{2-})_2S^{2-}$. По-видимому, так построен и As_2S_5, ведь при его гидролизе в горячей воде образуется мышьяковистая кислота:

$$As_2S_5 + 6H_2O \rightarrow 2H_3AsO_3 + 3H_2S + 2S$$

Кристаллические сульфиды X_2S_3 (рис. 13.16), встречающиеся в природе в виде минералов, имеют низкую реакционную спо-

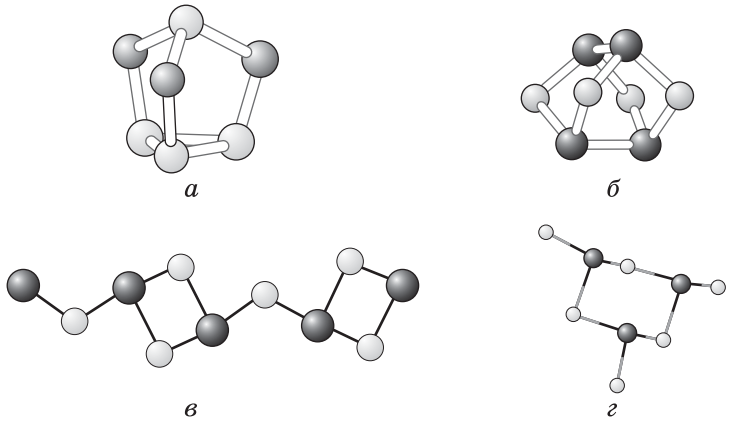


Рис. 13.16. Структуры сульфида фосфора P_4S_3 (*а*), реальгара As_4S_4 (*б*), аурипигмента As_2S_3 (*в*), аниона в комплексе $[Co(dien)_2]_3[As_3S_6]_2$ (*г*)

собность и могут быть переведены в раствор действием азотной кислоты, царской водки, крепких растворов щелочей.

Свежеполученные осадки сульфидов легко растворяются даже в соляной кислоте высокой концентрации. Кислотная природа сульфидов мышьяка и сурьмы проявляется в том, что они растворяются в сульфиде аммония с образованием тиосолей:

$$Sb_2S_3 + 3(NH_4)_2S \rightarrow 2(NH_4)_3SbS_3$$

Светло-желтый тиоантимонит натрия Na_3SbS_3, содержащий тригональные ионы SbS_3^{3-}, получают сплавлением безводного сульфида натрия с серой и сурьмой. Известны и более сложные тиоантимонит-ионы, например циклические $Sb_3S_6^{3-}$, $Sb_4S_8^{4-}$, в стабилизации которых участвуют крупные комплексные катионы. Соли с анионом одного и того же состава, например $M_2Sb_4S_7$, могут иметь различное строение в зависимости от природы катиона. Так, в $K_2Sb_4S_7$ пирамиды $[SbS_3]$ соединены в трехмерный каркас, в $Rb_2Sb_4S_7$ они образуют слои, а в $[Sr(H_2O)_6]Sb_4S_7$ — цепи. Все они в водной среде в значительной степени гидролизованы. В водных растворах присутствуют смешанные оксотиоформы (например, $[AsSO_3]^{3-}$, $[AsS_2O_2]^{2-}$). Ионы MS_3^{3-} (M = As, Sb) способны выступать как лиганды, например в комплексе $[Cr(en)_2(AsS_3)]$, где en — этилендиамин.

Сульфид As_2S_3, в отличие от аналогичного соединения сурьмы, легко растворяется в водных растворах аммиака и карбоната аммония:

$$As_2S_3 + 6(NH_4)_2CO_3 + 3H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow (NH_4)_3AsS_3 + (NH_4)_3AsO_3 + 6NH_4HCO_3$$

Пероксид водорода окисляет его до арсената:

$$As_2S_3 + 12NH_3 + 14H_2O_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow 2(NH_4)_3AsO_4 + 3(NH_4)_2SO_4 + 8(NH_4)_2SO_4 + 8H_2O$$

Тиоарсенаты(+5) и тиоантимонаты(+5) содержат в своем составе тетраэдрические ионы XS_4^{3-}. Они более устойчивы к гидролизу, чем тиоантимонаты(+3). Светло-желтые кристаллы тиоантимоната натрия (соли Шлиппе) получают взаимодействием смеси серы и сульфида сурьмы с кипящей щелочью:

$$Sb_2S_3 + 5S + 6NaOH \rightarrow 2Na_3SbS_4 + 3H_2O$$

Под действием пероксида водорода тиосоли разлагаются — происходит окисление серы:

$$Na_3AsS_4 + 4H_2O_2 \rightarrow Na_3AsO_4 + 4H_2O + 4S$$

В индивидуальном виде тиокислоты (например, сульфосурьмянистая H_3SbS_3 и сульфосурьмяная H_3SbS_4) не получены. При подкислении тиосоли разлагаются и сульфид выпадает в осадок:

$$2(NH_4)_3SbS_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow Sb_2S_3\downarrow + 3(NH_4)_2SO_4 + 3H_2S\uparrow$$

Дисульфид аммония переводит сульфиды мышьяка As_2S_3 и сурьмы Sb_2S_3 в тиосоли, при подкислении которых выделяются уже пентасульфиды:

$$X_2S_3 + 3(NH_4)_2S_2 \rightarrow 2(NH_4)_3XS_4 + S$$

$$2(NH_4)_3XS_4 + 6HCl \rightarrow X_2S_5\downarrow + 6NH_4Cl + 3H_2S\uparrow$$

При действии концентрированной соляной кислоты пентасульфиды разлагаются:

$$Sb_2S_5 + 6HCl \rightarrow 2SbCl_3 + 3H_2S + 2S$$

Сульфид висмута Bi_2S_3 обладает основными свойствами, поэтому не взаимодействует с водными растворами сульфидов, дисульфидов и щелочей. Высший сульфид висмута неизвестен.

14. ЭЛЕМЕНТЫ 16 ГРУППЫ

14.1. Общая характеристика

Элементы 16 группы называют халькогенами. Этот термин, первоначально относимый лишь к сере, селену и теллуру, буквально означает «рождающие медные руды» (от греч. *chalkos* — медь и *gennao* — рождаю), что подчеркивает высокое сродство этих элементов к меди.

Атомы элементов 16 группы в основном состоянии имеют электронную конфигурацию ns^2np^4 с двумя неспаренными электронами. Кислород в большинстве соединений двухвалентный с числом ковалентных связей не более четырех (например, оксоацетат бериллия; см. гл. 10). Бóльшие по размеру сера, селен и теллур образуют соединения с КЧ от трех до шести.

С увеличением атомного радиуса вниз по группе уменьшаются энергия ионизации и электроотрицательность (табл. 14.1). Это приводит к ослаблению неметаллических и появлению металлических свойств. Первые элементы этой группы кислород O и сера S — типичные неметаллы, а завершающий группу радиоактивный элемент полоний Po проявляет металлические свойства. Из изотопов полония наиболее доступен нуклид ^{210}Po, получаемый в миллиграммовых количествах бомбардировкой нейтронами висмутовой фольги; ^{210}Po — α-излучатель с периодом полураспада 138 сут.

В большинстве соединений кислород проявляет степень окисления –2. Положительные степени окисления кислорода могут быть достигнуты лишь в соединениях с фтором (фториды кислорода O_2F_2 и OF_2) и солях оксигенила ($O_2^+[PtF_6]^-$). Остальные элементы 16 группы проявляют все возможные степени окисления от –2 до +6, причем четные более устойчивы. В ряду халькогенов устойчивость низшей степени окисления уменьшается с ростом радиуса атома. Максимальная степень окисления +6 наиболее устойчива у серы и теллура. Эта немонотонность вызвана появлением $3d^{10}$-оболочки у селена и $4f^{14}$-оболочки у полония. Эффект проникновения внешних *s*-электронов под «экраны» *d*- и *f*-орбиталей приводит к дестабилизации высшей степени окисления, которая для полония практически не достижима.

Эффективное $p\pi$–$p\pi$-перекрывание 2*p*-орбиталей, как и в случае элементов 15 группы, обуславливает способность кислорода образовывать кратные связи как в простых веществах, так и в соединениях с азотом. Для остальных халькогенов выгоднее образование системы одинарных связей X—X в виде цепей или циклов, что играет важную роль особенно в химии серы и селена. Вниз по группе способность к катенации (образованию цепей) уменьшается.

Таблица 14.1. Некоторые свойства элементов 16 группы

Свойство	O	S	Se	Te	Po
Порядковый номер	8	16	34	52	84
Электронная конфигурация	$[He]2s^22p^4$	$[Ne]3s^23p^4$	$[Ar]3d^{10}4s^24p^4$	$[Kr]4d^{10}5s^25p^4$	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^4$
Ковалентный радиус, нм	0,074	0,104	0,140	0,160	0,164
Первая энергия ионизации, кДж/моль	1313,9	999,6	940,9	869,3	812,0
Электроотрицательность по Полингу	3,44	2,58	2,55	2,10	2,0
Электроотрицательность по Оллдеру–Рохову	3,50	2,44	2,48	2,01	1,76
Сродство атома к электрону, кДж/моль	141,0	200,4	195,0	190,2	183,0

Кислород — самый распространенный элемент земной коры (49,4 масс. %). Серы в природе примерно в 1000 раз меньше. Селен и теллур относят к редким элементам. Кислород содержится в воде, многих минералах и горных породах (карбонаты, силикаты, фосфаты). Сера, селен и теллур входят в состав полиметаллических руд; самородная сера встречается в районах вулканической деятельности. Соединения серы содержатся в нефти и газе нефтегазовых залежей и улавливаются при нефтепереработке.

Многочисленные соединения кислорода и серы играют важную роль как биологически активные молекулы, обеспечивая жизнедеятельность организмов. Селен — важный микроэлемент, он входит в состав активных центров некоторых ферментов. В больших дозах соединения селена токсичны, так как способны замещать серу в серосодержащих аминокислотах. Биологическая роль теллура неизвестна.

14.2. Простые вещества

14.2.1. Физические свойства

Кислород — газ без цвета и запаха, плохо растворяется в воде (4,89 л O_2/100 л H_2O при 0 °C). Если трубку, по которой подается кислород, охладить жидким азотом, газообразный кислород конденсируется в подвижную голубоватую жидкость, втягивающуюся в магнитное поле. При опускании пробирки с жидким кислородом в жидкий водород образуется твердый кислород синего цвета (α-фаза) с молекулярной решеткой, в узлах которой находятся молекулы O_2. Уникальность молекул кислорода, представляющих собой бирадикалы ($^{\bullet}O{=}O^{\bullet}$), обусловлена наличием двух неспаренных электронов на разрыхляющих орбиталях, что способствует сильному межмолекулярному взаимодействию и даже образованию очень неустойчивых молекул O_4. Для твердого кислорода известно несколько полиморфных модификаций, отличающихся по строению и окраске. При давлении 13–18 ГПа у кислорода стабильна темно-красная ε-фаза (рис. 14.1), в которой четверки молекул O_2 ассоциированы в молекулы O_8 (с разным расстоянием между атомами кислорода (O—O: 0,12 и 0,22 нм; для ср.: в O_2 0,121 нм, в O_3 0,128 нм). При давлении выше 96 ГПа образуется ζ-фаза твердого кислорода с металлической проводимостью.

Два неспаренных электрона молекулы O_2 в основном состоянии имеют одинаково направленные спины, что соответствует триплетному состоянию $^3O_2$. При возбуждении ориентация одного из спинов может измениться, и молекула переходит в неустойчи-

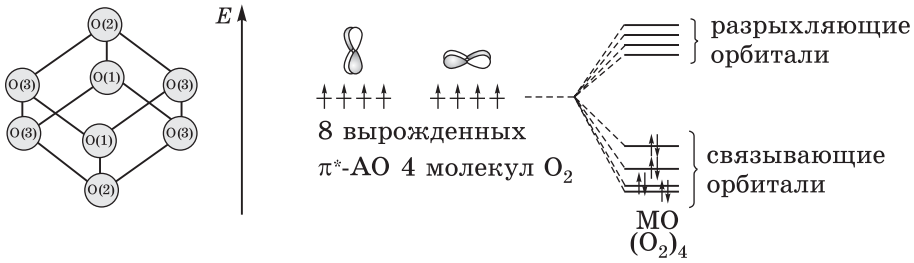


Рис. 14.1. Молекула O_8: строение и диаграмма МО

вое[1] возбужденное синглетное состояние $^1O_2$. Обратный переход сопровождается интенсивным красным свечением с длиной волны 634 нм, возникающим при столкновении двух молекул синглетного кислорода (рис. 14.2). Это явление можно наблюдать, пропуская хлор через раствор пероксида водорода в крепкой щелочи или гипохлорите натрия:

$$H_2O_2 + NaOCl \rightarrow {}^1O_2 + H_2O + NaCl; \quad {}^1O_2 \rightarrow {}^3O_2$$

При пропускании электрического разряда через кислород чувствуется запах озона O_3:

$$^3/_2O_2 \rightleftarrows O_3 \qquad \Delta H^\circ = 142 \text{ кДж/моль}$$

Озон O_3 — бесцветный газ, в толстых слоях голубой, с резким запахом, $t_{кип}$ –112 °С, растворяется в воде лучше, чем кислород (45 л O_3/100 л H_2O при 18 °С). Жидкий озон имеет глубокую

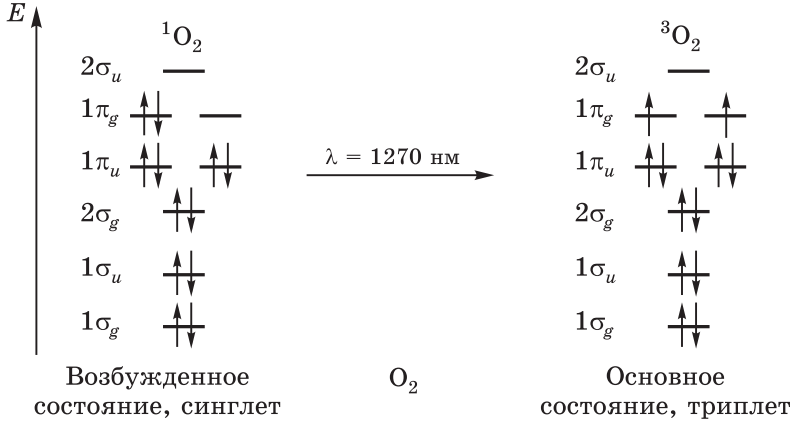
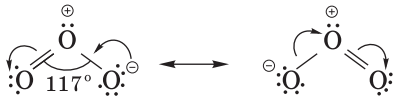


Рис. 14.2. Переход молекулы O_2 из синглетного состояния в триплетное

[1] Известны два синглетных состояния, отличающихся расположением электронов на $1\pi_g$-орбитали: ↑↓ — и ↑ ↑ .

синюю окраску, в твердом состоянии образует темно-фиолетовые призматические кристаллы. Молекула озона диамагнитна, имеет изогнутую форму. Электронная плотность равномерно распределена между концевыми атомами кислорода:



У серы (табл. 14.2) более 30 аллотропных модификаций — больше, чем у любого другого элемента. Все они построены из циклических молекул, содержащих от 6 до 20 атомов серы, или имеют цепочное строение. Фазы высокого давления (> 20 ГПа) изоструктурны с полонием. При стандартных условиях наиболее устойчива ромбическая сера, состоящая из молекул S_8, имеющих форму короны с углами, близкими к тетраэдрическому. Молекулы S_8 образуют орторомбическую решетку. При температуре выше 95,5 °C и до точки плавления устойчива моноклинная модификация, которая отличается от ромбической лишь взаимным расположением молекул. Ромбическая сера (α-S_8) представляет собой светло-желтый порошок, хорошо растворимый в сероуглероде и толуоле. Ее получают медленным охлаждением расплава

Таблица 14.2. Свойства простых веществ элементов 16 группы

Свойство	O_2	S_8	Se	Te	Po
Энтальпия атомизации, кДж/моль	—	294	207	192	—
Температура плавления, °C	–219	120	220	452	254
Температура кипения, °C	–183	446	685	990	962
Плотность при 20 °C, г/см^3	$1{,}429 \cdot 10^{-3}$ 1,14 (ж)	2,07 (ромб.) 1,96 (монокл.)	4,79 (серый) 4,48 (красный)	6,24	9,14
Ширина запрещенной зоны, эВ	—	2,5	1,7	0,36	0
Формулы поликатионов	O_2^+	S_4^{2+}, S_8^{2+}	Se_8^{2+}, Se_{10}^{2+}	Te_4^{2+}	—

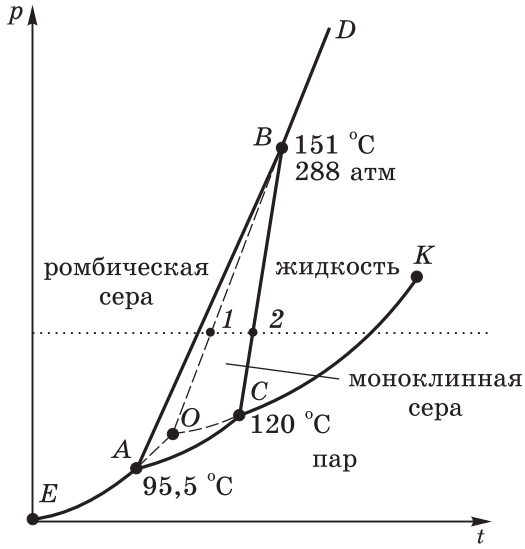


Рис. 14.3. Фазовая диаграмма серы (масштаб не соблюдается): *p* — давление паров серы, а не общее давление в многокомпонентной системе (воздух); точки *1* и *2* показывают плавление серы в однокомпонентной ситеме при давлении серы 1 атм в условиях быстрого (*1*) и медленного (*2*) нагревания

до температуры выше точки перехода в ромбическую серу. Моноклинная сера (β-S_8) имеет меньшую плотность и более темную окраску. Ниже 95,5 °C моноклинная сера превращается в ромбическую, но, поскольку перестройка кристаллической структуры кинетически заторможена, моноклинная сера некоторое время сохраняет свою структуру и при комнатной температуре.

Фазовая диаграмма серы (рис. 14.3) по сравнению с диаграммой воды в области низких давлений имеет более сложный вид: в ней присутствует центральное треугольное поле — область устойчивости моноклинной серы. Линии на диаграмме отображают следующие двухфазные равновесия при разных температурах и давлениях:

- *EA* — давление насыщенного пара над ромбической серой;
- *AC* — давление насыщенного пара над моноклинной серой;
- *CK* — давление насыщенного пара над жидкой серой (или изменение температуры кипения при разном внешнем давлении);
- *AB* — изменение температуры фазового перехода ромбической серы в моноклинную от внешнего давления;
- *BC* — изменение температуры плавления моноклинной серы от внешнего давления;
- *BД* — изменение температуры плавления ромбической серы от внешнего давления.

Нонвариантные равновесия имеют место в тройных точках *A*, *B* и *C*; в каждой из них сосуществуют три фазы.

Из фазовой диаграммы следует, что при быстром нагревании на воздухе в открытом тигле сера плавится в точке *O*, так как не

успевает перейти в моноклинную, а при медленном нагреве плавление наступает при 120 °C (точка *C*). При атмосферном давлении ромбическая сера устойчива ниже 95,5 °C, а моноклинная — от этой температуры до точки плавления. На фазовой диаграмме показаны только две полиморфные модификации, находящиеся в равновесии друг с другом и с жидкой фазой. Остальные модификации серы метастабильные: они со временем превращаются в ромбическую. Сера вулканического происхождения часто имеет ярко-желтую окраску из-за присутствия следовых количеств модификации S_7 ($t_{пл}$ 39 °C), а также примеси селена, который входит в состав циклических частиц S_7Se.

Вблизи точки плавления расплавы серы ярко-желтые, с низкой вязкостью. При нагревании до 160 °C расплав темнеет, вязкость возрастает, достигая максимума при 220 °C. При этой температуре сера выглядит как темная, очень густая смола, с трудом меняющая свою форму. Дальнейшее нагревание вплоть до точки кипения приводит к постепенному уменьшению вязкости (рис. 14.4). Немонотонный характер изменения вязкости объясняется изменением состава расплава. Вблизи температуры плавления он состоит из молекул S_8. При нагревании циклы S_8 рвутся и происходит полимеризация. Дальнейшее увеличение температуры приводит к разрыву длинных полимерных цепей, и над расплавленной серой в газовой фазе присутствуют молекулы S_8, S_6, S_4 и S_2. Резкое охлаждение кипящего расплава выливанием в холодную воду приводит к желтой мягкой пластической массе, которая обладает эластичностью. Пластическая сера состоит из закрученных в спирали полимерных цепей $(—S—)_n$, в пустотах которых находятся молекулы S_8; это еще одна метастабильная моноклинная модификация γ-S_8. Со временем она превращается в порошок ромбической серы (рис. 14.5).

У селена и теллура полимерные модификации, напротив, более устойчивы, чем циклические. При восстановлении диоксида

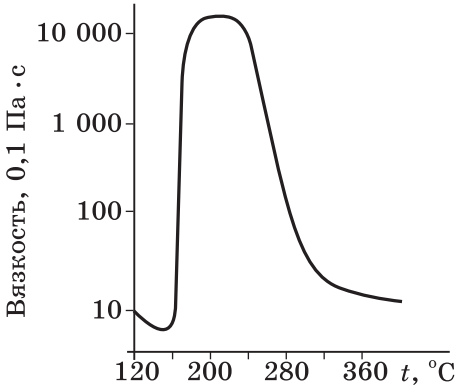


Рис. 14.4. Изменение вязкости серы при нагревании

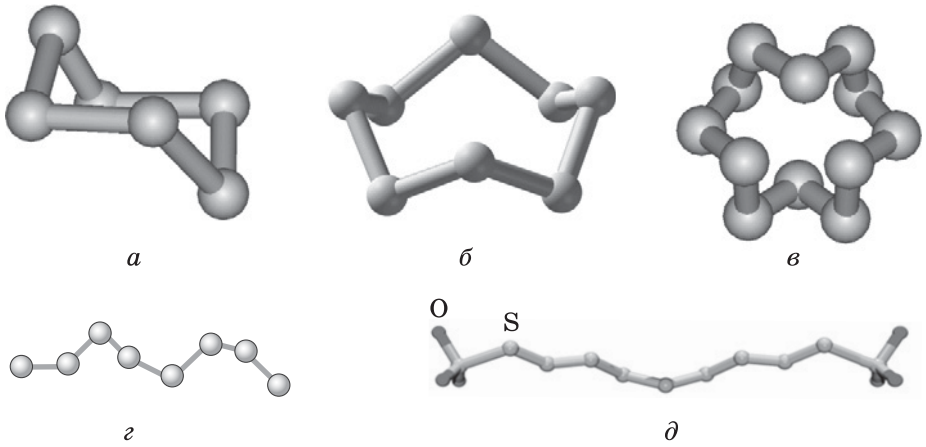


Рис. 14.5. Циклы и цепи из атомов серы: молекула S_7 (*а*); молекула S_8 (*б*); молекула S_{12} (*в*); фрагмент полимерной цепи из атомов серы (*г*); политионат-анион, содержащий цепочку из атомов серы (*д*)

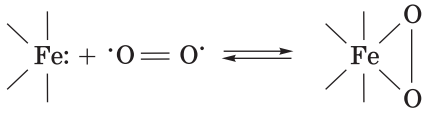
селена сернистым газом образуется красно-бурый порошок красного селена, состоящий из молекул Se_8; это вещество растворяется в сероуглероде, а при нагревании до 100 °C кристаллизуется в темно-серую массу с металлическим блеском. Серый селен построен из бесконечных полимерных зигзагообразных цепей, закрученных в спирали; это фотопроводник, широко использующийся в ксерографии, фотоячейках, выпрямителях.

Теллур построен аналогично серому селену.

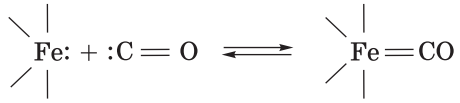
14.2.2. Химические свойства

Кислород O_2 — типичный окислитель, реагирующий с большинством простых веществ, за исключением инертных газов, галогенов (кроме фтора), а также благородных металлов (кроме рутения и осмия). Однако при комнатной температуре у кислорода невысокая окислительная активность и для проведения большинства реакций требуется нагревание. Синглетный кислород — более мощный окислитель, он легко присоединяется к сопряженным π-системам органических молекул.

Окислительная активность молекулы O_2 обусловлена наличием двух неспаренных электронов, и все процессы окисления протекают через образование радикалов. Перенос кислорода в организме осуществляет гемоглобин — в состав этого порфиринового комплекса входит железо. Угарный газ блокирует перенос кислорода гемоглобином, образуя в 1000 раз более устойчивый комплекс с железом, чем кислород.



$$K = \frac{1}{p_{O_2}} = 10^3$$



$$K = \frac{1}{p_{CO}} = 10^6$$

Озон O_3 превосходит кислород по окислительной способности. Уже при комнатной температуре он окисляет органические вещества, обесцвечивает красители. Свежеочищенная серебряная пластинка в присутствии озона чернеет. Озон мгновенно выделяет иод из раствора иодида калия:

$$O_3 + 2KI + H_2SO_4 \rightarrow O_2\uparrow + I_2 + K_2SO_4 + H_2O$$

Сера обладает более низкой химической активностью, чем кислород. Это соответствует общей тенденции ослабления неметаллических свойств в группах элементов сверху вниз, но объясняется также отсутствием в молекуле S_8 неспаренных электронов. Для образования бирадикала путем разрыва цикла требуется затратить энергию. Поэтому химическая активность серы резко усиливается при нагревании. В этих условиях она непосредственно соединяется с многими простыми веществами, за исключением инертных газов, азота, селена, теллура, золота и иода.

На воздухе сера медленно окисляется, при нагревании до 260 °C загорается, превращаясь в сернистый газ (диоксид SO_2), в котором всегда содержится несколько процентов серного ангидрида (SO_3). Селен и теллур при нагревании в кислороде также образуют диоксиды.

Взаимодействием халькогенов с металлами получают сульфиды (рис. 14.6), селениды и теллуриды (Al_2S_3, ZnSe, PbTe).

Сера и селен при температуре выше 200 °C реагируют с водородом с получением H_2X. С фтором сера, селен и теллур образуют гексафториды XF_6; взаимодействие серы с хлором при комнатной температуре приводит к смеси S_2Cl_2 и SCl_2, с бромом — S_2Br_2. Селен и теллур в этих условиях дают тетрахлорид XCl_4 и тетрабромид XBr_4.

При нагревании в щелочной среде свободные сера, селен и теллур диспропорционируют:

$$3X + 6NaOH \rightarrow 2Na_2X + Na_2XO_3 + 3H_2O$$

Реакция протекает медленно, и продукты частично взаимодействуют с серой, переходя в тиосульфат и полисульфиды:

$$Na_2SO_3 + S \rightarrow Na_2S_2O_3$$

$$Na_2S + nS \rightarrow Na_2S_{n+1}, \quad n = 1 \div 5$$

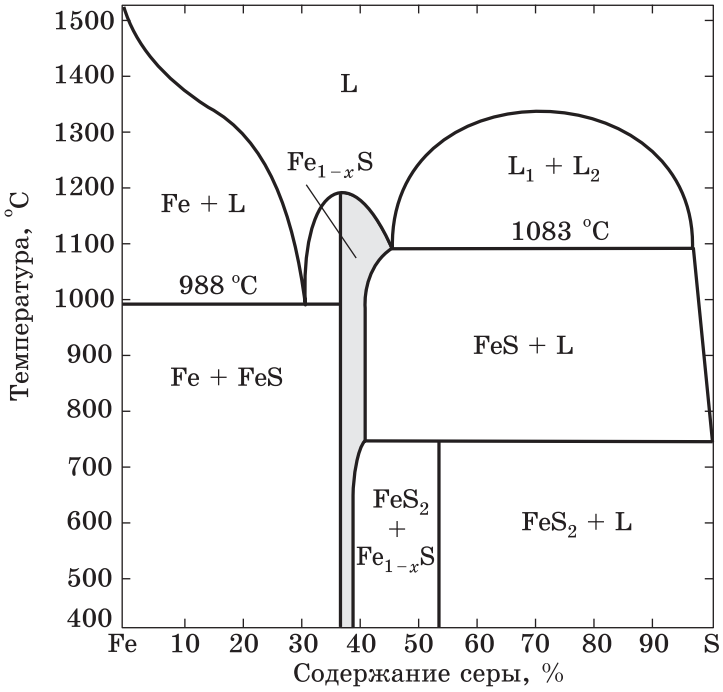


Рис. 14.6. Фазовая диаграмма системы Fe—S

Образование полисульфид-ионов, в которых атомы соединены в цепи, характерно для серы. Селен и теллур способны образовывать более сложные бициклические анионы (рис. 14.7):

$$K_2Te + 7Te \rightarrow K_2Te_8$$

Концентрированная азотная кислота может окислить серу до серной кислоты, однако селен — преимущественно до селенистой:

$$Se + 4HNO_3(\text{конц.}) \rightarrow H_2SeO_3 + 4NO_2\uparrow + H_2O$$

У селена высшая степень окисления менее устойчива, она достигается в условиях окислительного сплавления в щелочной среде:

$$Se + KBrO_3 + 2KOH \rightarrow K_2SeO_4 + KBr + H_2O$$

Теллур легко окисляется крепкими растворами пероксида водорода и хлорноватой кислоты:

$$Te + 3H_2O_2 \rightarrow H_6TeO_6$$

$$Te + HClO_3 + 3H_2O \rightarrow H_6TeO_6 + HCl$$

Сера, селен и теллур взаимодействуют с кислотами Льюиса (SO_3, AsF_5 и SbF_5), образуя циклические катионы. Так, при рас-

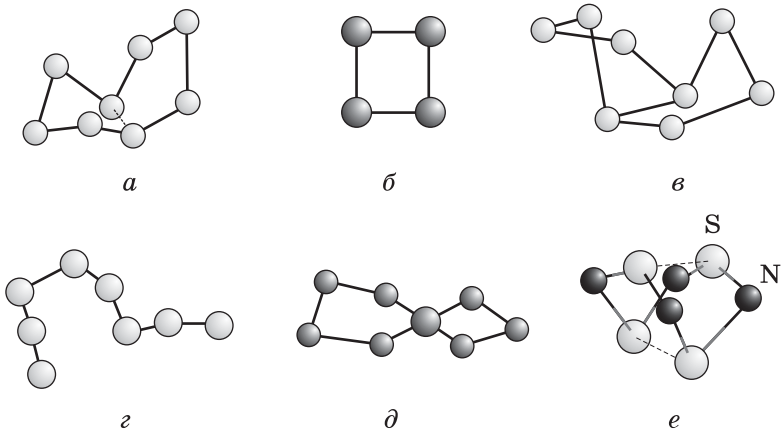


Рис. 14.7. Строение циклических катионов и анионов халькогенов S_8^{2+} (*а*), Se_4^{2+} (*б*), Te_8^{2+} (*в*), S_8^{2-} (*г*), Te_8^{2-} (*д*) и молекулы нитрида серы S_4N_4 (*е*)

творении серы в олеуме образуется ярко-синий раствор, а селена — желто-оранжевый:

$$8S + 6H_2S_2O_7 \rightarrow [S_8]^{2+} + SO_2\uparrow + 2HS_3O_{10}^- + 5H_2SO_4$$

$$4Se + 6H_2S_2O_7 \rightarrow [Se_4]^{2+} + SO_2\uparrow + 2HS_3O_{10}^- + 5H_2SO_4$$

Катион селена удалось выделить в виде кислого пиросульфата $Se_4(HS_2O_7)_2$. Катион $[Se_4]^{2+}$ имеет плоско-квадратную геометрию, стабилизированную шестиэлектронной ароматической π-системой. Меняя концентрацию селена, удается получить и катионы $[Se_8]^{2+}$, придающие раствору в олеуме зеленую окраску. Аналогичные катионы теллура имеют фиолетовую окраску.

14.2.3. Получение

В промышленности кислород получают фракционированием сжиженного воздуха. Самородную серу извлекают на поверхность, нагнетая под землю перегретый водяной пар (160 °C, 20 атм). Дополнительным источником серы служат нефть и попутный нефтяной газ.

Селен и теллур извлекают из анодного шлама, образующегося при электролитическом рафинировании меди.

14.3. Водородные соединения

Летучие водородные соединения халькогенов (табл. 14.3) состоят из уголковых молекул (по Гиллеспи тип AB_2E_2) с двумя одинарными связями X—H, в образовании которых участвуют

Таблица 14.3. Свойства халькогеноводородов

Формула	H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te
Длина связи X—H, нм	0,096	0,134	0,146	0,169
Угол в молекуле H—X—H, град.	104,5	92	91	90
Температура плавления, °C	0	–85,6	–65,7	–51
Температура кипения, °C	100	–60,4	–41,4	–2
Энтальпия образования $\Delta_f H°$, кДж/моль	–241,8	–20,1	33,4	99,5
Энергия связи X—H, кДж/моль	463	347	276	238
Константа кислотности K_{a1}	$1{,}8 \cdot 10^{-16}$	$1{,}3 \cdot 10^{-7}$	$1{,}3 \cdot 10^{-4}$	$2{,}3 \cdot 10^{-3}$
Стандартный электродный потенциал $E°(X/H_2X)$ при pH 0, В	1,23	0,17	–0,4	–0,51

два неспаренных *p*-электрона атома халькогена. Валентные углы H—X—H закономерно уменьшаются с ростом радиуса атома (рис. 14.8). Валентный угол в молекуле H_2O значительно отличается от прямого, приближаясь к тетраэдрическому, что можно трактовать как следствие sp^3-гибридизации кислорода. Однако такое рассмотрение не находит прямого подтверждения в методе МО, где две неподеленные электронные пары располагаются на орбиталях, различающихся по энергии и симметрии. Экспериментально показано, что молекула воды легче образует одну водородную связь, что соответствует разной энергии двух электронных пар.

Вниз по группе температуры плавления и кипения халькогеноводородов изменяются немонотонно. Благодаря системе прочных водородных связей температуры плавления и кипения воды существенно выше, чем у остальных H_2X. За исключением воды все халькогеноводороды — бесцветные газы, ядовитые, с отвратительным запахом, малорастворимые в воде; растворимость сероводорода при 20 °C составляет 291 л на 100 л H_2O, т. е. это ~0,1 М раствор.

Все H_2X — амфолиты, однако уже в жидком H_2S автопротолиз практически не протекает:

$$2H_2X \rightleftharpoons H_3X^+ + HX^-$$

$$X = O:\ K = 1{,}8 \cdot 10^{-14}$$

$$X = S:\ K = 1{,}0 \cdot 10^{-33}$$

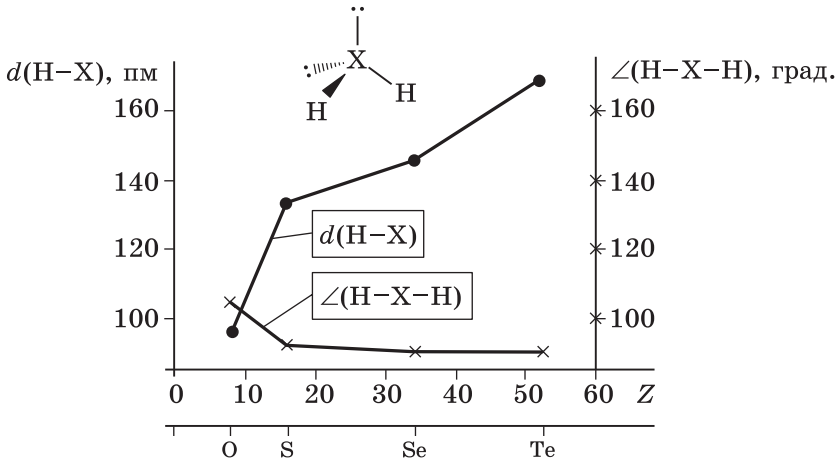


Рис. 14.8. Изменение длины связи и валентного угла в халькогеноводородах

Другие халькогеноводороды в водном растворе — очень слабые двухосновные кислоты, сила которых возрастает вниз по группе. В воде растворяются лишь соли щелочных металлов и аммония. Сульфиды магния и кальция плохо растворимы в воде, где они медленно гидролизуются до гидросульфидов, а сульфиды бериллия и алюминия подвергаются полному гидролизу.

Нерастворимые в воде сульфиды различаются по способности растворяться в растворах кислот в зависимости от произведения растворимости. Эти знания важны и для выбора метода синтеза вещества. Для осаждения сульфидов можно использовать сероводород или раствор сульфида аммония, который, в отличие от растворов сульфидов щелочных металлов, имеет слабощелочную реакцию. Расчет показывает, что при насыщении 0,05 М раствора соли двухвалентного металла сероводородом осаждается сульфид MS с ПР $< 10^{-16}$. Однако исходный раствор соли из-за гидролиза может быть более кислым, чем раствор сероводорода. Поэтому в реальных условиях сероводородом удается осадить сульфиды MS с ПР $< 10^{-20}$, а именно следующие сульфиды: CdS, PbS, Ag_2S, Cu_2S, CuS, As_2S_3, Sb_2S_3, Bi_2S_3, HgS; сульфид цинка ZnS осаждается не полностью. Только с помощью раствора сульфида аммония можно осадить растворимые в соляной кислоте сульфиды FeS и MnS. Сульфид аммония нельзя применять для количественного осаждения сульфидов германия, олова, мышьяка и сурьмы из-за образования тиосолей. Эти сульфиды осаждают в слабокислой среде. Сульфиды, осаждаемые сероводородом, переводят в раствор только при действии кислот-окислителей:

$$Cu_2S + 14HNO_3(\text{конц.}) \rightarrow 2Cu(NO_3)_2 + H_2SO_4 + 10NO_2\uparrow + 6H_2O$$

Окислительный обжиг сульфидов на воздухе в зависимости от условий (температура, давление кислорода) может приводить как к оксидам металлов, так и к их сульфатам. Вероятность образования сульфата возрастает в условиях недостатка кислорода и высокой устойчивости кристаллической решетки соли. Так, обжиг галенита при недостатке кислорода приводит к смеси оксида и сульфата свинца(+2):

$$2PbS + 3O_2 \rightarrow 2PbO + 2SO_2$$

$$PbS + 2O_2 \rightarrow PbSO_4$$

При более сильном нагревании в отсутствие воздуха происходит сопропорционирование:

$$PbSO_4 + PbS \rightarrow 2Pb + 2SO_2$$

Все халькогеноводороды — восстановители, их восстановительная активность возрастает вниз по группе. Они обесцвечивают бромную воду и подкисленный раствор перманганата калия:

$$H_2S + 4Br_2 + 4H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 8HBr$$

При пропускании сероводорода через иодную воду выделяется сера:

$$H_2S(\text{водн.}) + I_2(\text{водн.}) \rightarrow 2HI(\text{водн.}) + S\downarrow$$

Если в закрытом сосуде при комнатной температуре смешать сухой иодоводород и серу, та же реакция происходит в обратном направлении:

$$2HI(\text{г}) + S(\text{т}) \rightarrow H_2S(\text{г}) + I_2(\text{г})$$

Это объясняется высокой энергией гидратации иодоводорода, благодаря чему самопроизвольно протекает экзотермическая реакция в растворе с выделением теплоты.

Все водородные соединения H_2X, кроме воды, на воздухе горят, превращаясь в XO_2.

Халькогеноводороды получают действием кислот на халькогениды металлов. Сероводород и селеноводород возможно получать из простых веществ.

Сероводород считают простейшим из сульфанов H_2S_n, образование которых подтверждает устойчивость цепей из атомов серы ($n < 15$). Дисульфан H_2S_2 — желтоватая жидкость с удушливым запахом ($t_{\text{кип}}$ 75 °C), медленно разлагается водой на серу и сероводород. Кислотные свойства дисульфана ($K_1 = 10^{-5}$) выражены сильнее, чем у сероводорода. Как и пероксид водорода H_2O_2, дисульфан и его соли (дисульфиды) проявляют окислительные свойства, однако выражены они значительно слабее:

$$2N_2H_4 + (NH_4)_2S_2 \rightarrow N_2 + 2(NH_4)_2S$$

При пропускании через раствор дисульфана в четыреххлористом углероде (CCl_4) иодоводорода образуется сероводород:

$$H_2S_2 + 2\,HI \rightarrow 2H_2S + I_2$$

Полисульфиды встречаются в природе в виде минералов (пирит FeS_2), анион-радикалы S_3^- обуславливают синюю окраску ультрамарина и лазурита. Раствор полисульфидов щелочных металлов и аммония получают растворением серы в крепких растворах сульфидов. При подкислении такого раствора полисульфида выделяется красно-коричневая маслянистая жидкость, перегонкой которой выделяют сульфаны H_2S_2 и H_2S_3. Высшие сульфаны получают взаимодействием дисульфана с низшими хлоридами серы S_nCl_2.

14.4. Галогениды, оксогалогениды, нитриды

Энергия связи халькоген–галоген возрастает с уменьшением порядкового номера галогена и увеличением порядкового номера халькогена. Сера образует устойчивые фториды и хлориды; иодид серы не описан. Все галогениды серы имеют молекулярное строение и, за исключением SF_6, необратимо разлагаются водой (табл. 14.4). Устойчивость к гидролизу высшего фторида серы SF_6 обусловлена кинетическими причинами, являющимися следствием пространственной недоступности атома серы, который защищен шестью атомами фтора. На холоде это вещество не реагирует с натрием, устойчиво к щелочам, большинству кислот, однако разлагается в газовой фазе при действии HI:

$$SF_6 + 8HI \rightarrow 6HF + H_2S + 4I_2$$

Из-за большего размера центрального атома высший фторид селена SeF_6 обладает высокой реакционной способностью. Он легко разлагается водой и щелочами.

Галогениды серы при поджигании на воздухе сгорают:

$$S_2Cl_2 + 2O_2 \rightarrow 2SO_2 + Cl_2$$

Оксогалогениды серы (тионилхлорид $SOCl_2$ и сульфурилхлорид SO_2Cl_2) — это хлорангидриды сернистой и серной кислот. Тионил хлорид находит широкое применение в лабораторной практике при синтезе безводных галогенидов:

$$2SOCl_2 + CuCl_2 \cdot 2H_2O \rightarrow CuCl_2 + 4HCl\uparrow + 2SO_2\uparrow$$

У селена и теллура наиболее устойчивы тетрахлориды XCl_4. При их растворении в соляной кислоте образуются устойчивые хлоридные комплексы $[XCl_6]^{2-}$. Они могут быть получены и взаимодействием диоксидов с соляной кислотой:

$$TeO_2 + 6HCl \rightarrow H_2[TeCl_6] + 2H_2O$$

Таблица 14.4. Свойства некоторых галогенидов и оксогалогенидов серы

Формула	Общие сведения и окраска	Температуры плавления и кипения, °C	Получение	Продукты гидролиза
SF_6	Бесцветный ядовитый газ без запаха	$t_{пл}$ –50; возгоняется	Прямой синтез	Не гидролизуется
S_2Cl_2	Желто-зеленая маслянистая жидкость	$t_{пл}$ –75; $t_{кип}$ 137	Прямой синтез, t = 100 °C	S, H_2S, SO_2, HCl
SCl_2	Дымящаяся на воздухе темно-красная жидкость с резким удушливым запахом	$t_{пл}$ –78; $t_{кип}$ 59 с разложением	Прямой синтез, t < 50 °C, избыток Cl_2	S, H_2S, SO_2, HCl
$SOCl_2$	Бесцветная жидкость, дымящаяся на воздухе, с резким запахом	$t_{пл}$ –101; $t_{кип}$ 75	$SO_2 + PCl_5 \rightarrow SOCl_2 + POCl_3$, $SO_2Cl_2 + PCl_3 \rightarrow SOCl_2 + POCl_3$	SO_2 + HCl
SO_2Cl_2	Бесцветная жидкость, дымящаяся на воздухе, с резким запахом	$t_{пл}$ –54; $t_{кип}$ 69	$SO_2 + Cl_2 \rightarrow SO_2Cl_2$	H_2SO_4 + HCl

В присутствии крупных катионов соответствующие соли выделяются в виде желтых кристаллов (например, $Cs_2[XCl_6]$).

Между монохлоридом серы и аммиаком в органическом растворителе (CCl_4) происходит бурная реакция, при этом образуются желтые кристаллы нитрида серы S_4N_4 и как примесь S_7NH, S_4N_3Cl:

$$6S_2Cl_2 + 16NH_3 \rightarrow S_4N_4 + 8S + 12NH_4Cl$$

Это вещество построено из молекул, замкнутых в виде «клетки» (см. рис. 14.7, *е*). Близкие электроотрицательности двух элементов делают его нестабильным, чему способствует и высокая устойчивость продуктов распада — молекулярного азота и серы. Именно поэтому энтальпия образования нитрида серы аномально высокая, $\Delta_f H° = 460$ кДж/моль.

Нитрид серы устойчив к действию хлороводорода, но, подобно высшему фториду серы, легко разрушается при действии HI:

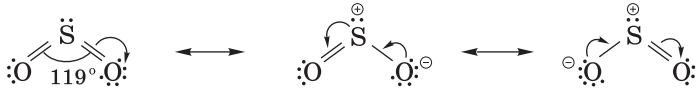
$$S_4N_4 + 24HI \rightarrow 4H_2S + 4NH_4I + 10I_2$$

Нитрид серы, несмотря на неустойчивость к детонации, используют в качестве исходного вещества при синтезе других соединенией со связью S—N. Остатки вещества утилизируют обработкой щелочью:

$$S_4N_4 + 6KOH + 3H_2O \rightarrow K_2S_2O_3 + K_2SO_3 + 4NH_3$$

14.5. Соединения с кислородом

Оксид серы(+4) SO_2 известен как сернистый газ. Это бесцветный газ с удушливым запахом; $t_{пл}$ –72,7 °C; $t_{кип}$ –10,1 °C; хорошо растворяется в воде (11,5 объема SO_2/1 объем H_2O при 20 °C). В уголковых молекулах сернистого газа реализовано прочное π-связывание:



В реальное распределение электронной плотности наибольший вклад вносит левая форма с двумя кратными связями.

В водном растворе сернистого газа устанавливается равновесие, которое принято интерпретировать как образование сернистой кислоты H_2SO_3.

$$SO_2 + 2H_2O \rightleftarrows HSO_3^- + H_3O^+ \qquad K = 1{,}3 \cdot 10^{-2}$$

Гидросульфит-ионы в растворе могут конденсироваться с образованием дитионитов:

$$2HSO_3^- \rightleftarrows S_2O_5^{2-} + H_2O$$

Таким образом, в водном растворе сернистого газа присутствуют молекулы SO_2 (преобладают) и ионы H^+, HSO_3^-, $S_2O_5^{2-}$.

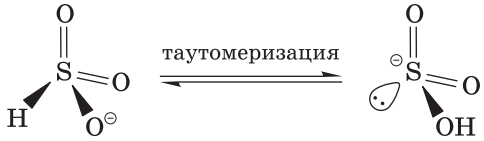
Сернистая кислота сильнее угольной. Поэтому ее соли получают путем пропускания сернистого газа в растворы не только щелочей, но и карбонатов щелочных металлов. Так, при пропускании сернистого газа через водный раствор карбоната калия последовательно протекают реакции:

$$2K_2CO_3 + SO_2 + H_2O = 2KHCO_3 + K_2SO_3$$

$$2KHCO_3 + SO_2 = K_2SO_3 + H_2O + 2CO_2$$

$$K_2SO_3 + SO_2 + H_2O = 2KHSO_3$$

В растворе гидросульфит-ион существует в виде равновесной смеси двух таутомерных форм:



Чем больше размер катиона, тем выгоднее кристаллизация гидросульфита ($KHSO_3$, $RbHSO_3$). Небольшие катионы способствуют выделению дитионитов ($Na_2S_2O_5$). Под действием щелочи образуются средние соли:

$$HSO_3^- + OH^- \rightarrow SO_3^{2-} + H_2O$$

Сульфиты двухзарядных катионов не растворяются в воде и выпадают в осадок:

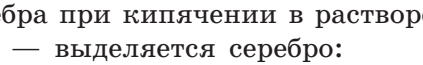
$$CaCl_2 + 2NaHSO_3 \rightarrow CaSO_3\downarrow + SO_2\uparrow + 2NaCl + H_2O$$

Сульфиты трехзарядных катионов из-за полного необратимого гидролиза в растворе не существуют.

Диоксиды селена SeO_2 и теллура TeO_2 представляют собой белые порошки; они состоят из полимерных цепей, где реализуются КЧ = 3 у Se и КЧ = 4 у Te. Диоксид селена SeO_2 хорошо растворяется в воде; селенистая кислота H_2SeO_3 известна только в растворе и по кислотным свойствам напоминает сернистую. Нерастворимый в воде диоксид теллура(+4) с щелочами образует теллуриты (например, Na_2TeO_3). Оксид полония PoO_2 проявляет уже основные свойства, с кислотами дает соли. Вниз по группе сила кислот H_2XO_3 постепенно убывает, что обусловлено увеличением числа σ-связей и уменьшением эффективности π-связывания.

Окислительная способность кислот H_2XO_3 возрастает к селену: S < Te < Se. Таким образом, самый сильный восстановитель —

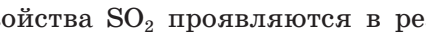
сернистая кислота, самый сильный окислитель — селенистая. Это объясняется значительным ослаблением π-связывания при незначительном увеличении числа σ-связей (у селена в растворах селенистой кислоты и селенитов КЧ = 3, а у теллура в теллуритах КЧ = 4 ÷ 5). Бóльшая окислительная способность селенистой кислоты проявляется в реакции с сернистым газом:



$$H_2SeO_3 + 2SO_2 + H_2O \rightarrow 2H_2SO_4 + Se$$

Подобным образом сернистый газ ведет себя и с теллуристой кислотой.

Сернистый газ — типичный восстановитель. Он обесцвечивает раствор перманганата калия, бромную и иодную воду:

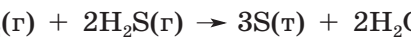


$$SO_2 + Br_2 + 2H_2O \rightarrow 2HBr + H_2SO_4$$

Восстанавливает хлорное железо:

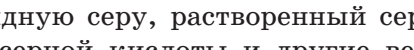
$$2FeCl_3 + SO_2 + 2H_2O \rightarrow 2FeCl_2 + H_2SO_4 + 2HCl$$

и соли меди(+2):



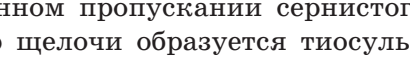
$$2CuCl_2 + SO_2 + 2H_2O \rightarrow 2H[CuCl_2] + H_2SO_4$$

Сернистый газ окисляется кислородом и диоксидом азота в серный ангидрид SO_3. В ряде случаев продуктом окисления сернистого газа и сульфитов является дитионат $S_2O_6^{2-}$. Так, белый осадок сульфита серебра при кипячении в растворе сульфита натрия становится серым — выделяется серебро:



$$Ag_2SO_3 + Na_2SO_3 \rightarrow Na_2S_2O_6 + 2Ag$$

Окислительные свойства SO_2 проявляются в реакциях с сильными восстановителями:



$$SO_2 + 2H_2 \rightarrow S + 2H_2O$$

В процессах регенерации серы важную роль играет реакция сероводорода с сернистым газом. В газовой фазе происходит сопропорционирование до серы:

$$SO_2(г) + 2H_2S(г) \rightarrow 3S(т) + 2H_2O(г)$$

При проведении реакции в водной среде получается мутный раствор — жидкость Вакенродера, содержащая политионовые кислоты $H_2S_nO_6$, коллоидную серу, растворенный сернистый газ, некоторое количество серной кислоты и другие вещества. Жидкость Вакенродера обладает восстановительными свойствами.

При одновременном пропускании сернистого газа и сероводорода через раствор щелочи образуется тиосульфат:

$$SO_2 + H_2S + 2NaOH \rightarrow Na_2S_2O_3 + H_2O$$

Акцепторные свойства сернистого газа связаны с наличием у атома серы вакантной *p*-орбитали, способной принимать пару электронов от основания, например амина. Это лежит в основе обратимой реакции обесцвечивания фуксина — трифенилметанового красителя, содержащего аминогруппы. При кипячении раствора аддукт $SO_2 \cdot$ фуксин разрушается и раствор приобретает прежнюю окраску.

Все сульфиты термодинамически неустойчивы. Гидросульфиты и дитиониты при слабом нагревании превращаются в средние соли:

$$Na_2S_2O_5 \xrightarrow{100\ ^\circ C} Na_2SO_3 + SO_2$$

Сульфиты щелочных металлов при нагревании диспропорционируют:

$$4Na_2SO_3 \xrightarrow{600\ ^\circ C} 3Na_2SO_4 + Na_2S$$

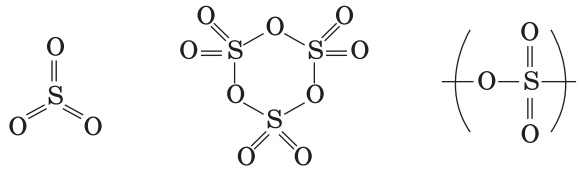
Сульфиты щелочноземельных металлов разлагаются в вакууме до оксидов:

$$MSO_3 \rightarrow MO + SO_2 \qquad (M = Ca,\ Sr,\ Ba)$$

На воздухе сульфиты окисляются до сульфатов.

Высший оксид серы SO_3 в газовой фазе состоит из плоских молекул с тремя двойными связями (рис. 14.9, *а*). Молекулы SO_3 способны конденсироваться в циклические тримеры $(SO_3)_3$ (γ-SO_3, $t_{пл}$ 16,8 °C; рис. 14.9, *б*), которые в присутствии незначительных следов влаги полимеризуются, превращаясь в длинные нитевидные кристаллы (α-SO_3, $t_{пл}$ 62,3 °C; рис. 14.9, *в*). Оксид SeO_3 образует тетрамеры $(SeO_3)_4$, а высший оксид теллура построен из октаэдров $[TeO_6]$, объединенных общими вершинами в цепи. Триоксиды серы и селена бурно реагируют с водой, превращаясь в кислоты H_2XO_4 (X = S, Se), оксид теллура в воде не растворяется и не взаимодействует с ней, однако с щелочами дает теллураты, из которых по обменной реакции может быть получена теллуровая кислота H_6TeO_6. Высшие оксиды XO_3 при нагревании превращаются в диоксиды, наименее устойчивый SeO_3 разлагается уже при 250 °C.

Серная кислота H_2SO_4 — тяжелая маслянистая жидкость, дымящая на воздухе; плотность 1,838 г/мл при 15 °C; кипит с разложением при 300 °C. При 10,3 °C она кристаллизуется с образованием бесцветных, похожих на лед кристаллов, построенных из молекул H_2SO_4, связанных прочными водородными связями в единый трехмерный каркас. Серная кислота смешивается с водой в любых соотношениях; растворение серной кислоты в воде сопровождается выделением очень большого



а *б* *в*

Рис. 14.9. Строение серного ангидрида SO_3: молекула в газовой фазе (*а*), молекулярная модификация α-SO_3 (*б*), полимерная модификация γ-SO_3 (*в*)

количества тепла (880 кДж/моль), что объясняют отсутствием затрат на разрушение кристаллической решетки и очень высокой энергией гидратации катиона H^+. Обнаруженные в системе $H_2SO_4 — H_2O$ кристаллические фазы формально описываются как кристаллогидраты, но *de facto* это гидросульфаты катионов оксония, например $[H_3O]^+[HSO_4]^-$, $[H_5O_2]^+[HSO_4]^-$ и т. д. При разбавлении серной кислоты водой всегда следует приливать *серную кислоту* (более тяжелая жидкость) *в воду* (более легкая жидкость), а не наоборот. Выполнение этого важного требования техники безопасности обеспечивает быстрое перемешивание раствора и распределение выделяющегося при гидратации тепла по всему объему раствора. В продажу обычно поступает серная кислота в виде 92,5–94,0%-го раствора («концентрированная серная кислота»), замерзающая лишь ниже –30 °С. Более разбавленные и еще более крепкие растворы кристаллизуются при более высокой температуре. Селеновая и теллуровая кислоты — твердые вещества, хорошо растворимые в воде.

Серная и селеновая кислоты в отсутствие воды способны протонировать не только уксусную, но даже азотную кислоту:

$$HNO_3 + 2H_2SO_4 \rightleftarrows NO_2^+ + H_3O^+ + 2HSO_4^-$$

В водном растворе они полностью распадаются на ионы. Константы диссоциации серной и селеновой кислот по второй ступени близки:

$$HXO_4^- \rightleftarrows H^+ + XO_4^{2-}$$

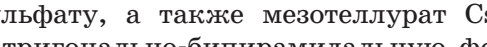
$$X = S:\ K = 1{,}15 \cdot 10^{-2}$$

$$X = Se:\ K = 1{,}2 \cdot 10^{-2}$$

Для этих кислот известно два ряда солей — сульфаты (селенаты) и гидросульфаты (гидроселенаты). Теллуровая (ортотеллуровая) кислота H_6TeO_6 даже по первой ступени слабее угольной; в водных растворах она отщепляет лишь два водорода, и при нейтрализации избытком раствора гидроксида калия образуется кислая соль:

$$2KOH + H_6TeO_6 \rightarrow K_2H_4TeO_6 + 2H_2O$$

Для некоторых переходных металлов известны средние теллураты; они имеют высокую энергию кристаллической решетки, что способствует их образованию в водном растворе в слабокислой среде:



$$K_2H_4TeO_6 + 3Hg(NO_3)_2 \rightarrow Hg_3TeO_6 + 2KNO_3 + 4HNO_3$$

Ортотеллуровая кислота теряет воду при 160 °C, образуя метаформу H_2TeO_4, линейный полимер из конденсированных октаэдров $[TeO_6]$, связанных общими ребрами. Аналогичное строение имеет и большинство метателлуратов (например, Na_2TeO_4). Интересно, что известно несколько примеров тетраэдрических теллурат-ионов, аналогичных сульфату, а также мезотеллурат $Cs_2K_2TeO_5$, анион которого имеет тригонально-бипирамидальную форму.

Уменьшение силы от селеновой к теллуровой кислоте (рис. 14.10) вызвано исчезновением π-связей (X=O) и увеличением числа σ-связей (X—O—H).

Все высшие оксиды халькогенов и их кислоты — сильные окислители. Из них самый сильный — селеновая кислота, которая в отличие от серной кислоты растворяет золото и окисляет хлорид-ионы:

$$H_2SeO_4 + 2HCl \rightarrow Cl_2\uparrow + H_2SeO_3 + H_2O$$

Теллуровая кислота в стандартных условиях способна окислить лишь иодид-ионы[1], а 1 М серная кислота практически не проявляет окислительных свойств. Действительно, на диаграмме Фроста видно, что наклон линии, соединяющей вольт-эквиваленты пары $SeO_4^{2-}-SeO_3^{2-}$, больше, чем для пар $H_6TeO_6-H_2TeO_3$ и $SO_4^{2-}-H_2SO_3$ (рис. 14.11). Немонотонное изменение окислительной активности высших кислородсодержащих кислот халькогенов объясняется ослаблением π-связывания от серы к селену, а также изменением геометрии и увеличением числа σ-связей в соединениях теллура. Это говорит о неустойчивости высших степеней окисления у мышьяка, селена и брома.

Показательно сравнение окислительных свойств разбавленных растворов сернистой и серной кислот одинаковой концентрации. Сернистая кислота ($E°(H_2SO_3/S) = 0{,}50$ В) способна окислить ванадий(+3) до ванадила ($E°(VO^{2+}/V^{3+}) = 0{,}34$ В), а серная кислота ($E°(SO_4^{2-}/H_2SO_3) = 0{,}17$ В) нет.

Концентрированная серная кислота, которая содержит протонированные сульфат-ионы, проявляет высокую окислительную способность. Она способна окислить медь, серебро и ртуть — металлы, стоящие в ряду активностей правее водорода, а также реагирует с некоторыми неметаллами (C, P, S) и сложными веществами (KI, H_2S, $FeSO_4$ и т. д.). Во всех этих реакциях образуется сернистый газ.

---

[1] Реакция с бромид-ионами возможна с концентрированной теллуровой кислотой.

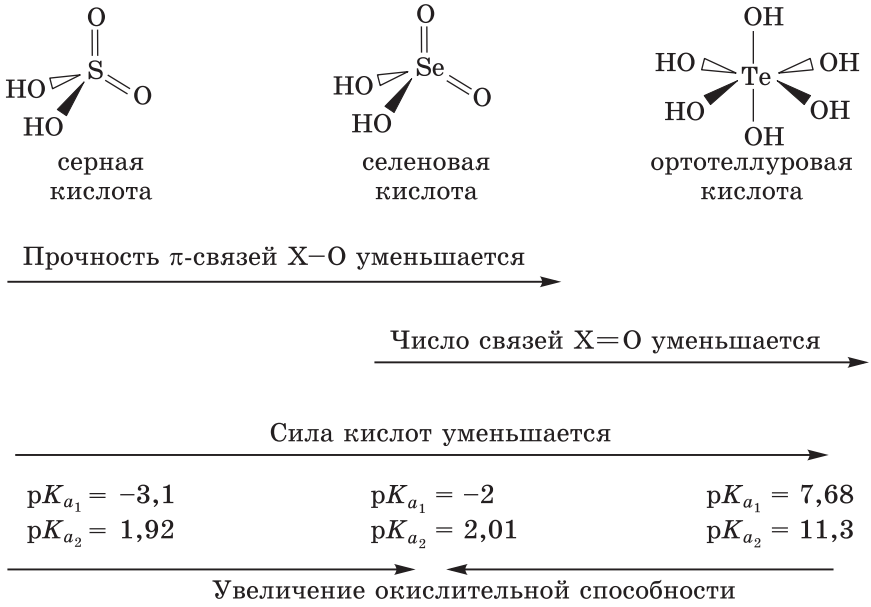


Рис. 14.10. Закономерности изменения свойств высших кислот халькогенов

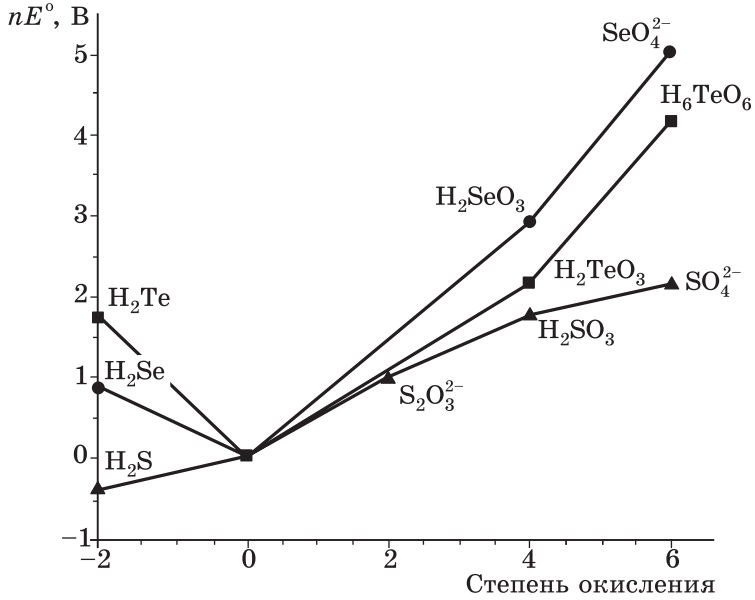


Рис. 14.11. Диаграмма Фроста для серы, селена, теллура при pH 0

Процессы поликонденсации, играющие важную роль в растворах фосфорных кислот, у серной кислоты выражены не столь заметно. Это объясняется возрастанием роли π-связывания от фосфора к сере. При растворении серного ангидрида в безводной серной кислоте образуется олеум — смесь полисерных кислот (рис. 14.12). В больших количествах в олеуме присутствует дисерная (пиросерная) кислота $H_2S_2O_7$. Ее соли — пиросульфаты — препаративно получают термолизом гидросульфатов:

$$2KHSO_4 \xrightarrow{300\ ^\circ C} K_2S_2O_7 + H_2O$$

Пиросульфат-ион построен подобно пирофосфату, но в отличие от последнего в водных растворах неустойчив, как и сама дисерная кислота.

Сульфаты щелочных металлов плавятся без разложения. Сульфаты щелочноземельных металлов разлагаются при сильном прокаливании на оксид металла MO, сернистый газ SO_2 и кислород O_2. Соли переходных металлов разлагаются при более низкой температуре, причем, чем ниже температура разложения, тем больший процент серного ангидрида содержится в газообразных продуктах реакции. Сульфат аммония при 400 °C отщепляет аммиак, образуя гидросульфат, который разлагается лишь при сильном нагревании:

$$3NH_4HSO_4 \xrightarrow{600\ ^\circ C} N_2 + 3SO_2 + NH_3 + 6H_2O$$

Тиосерную кислоту $H_2S_2O_3$ можно рассматривать как результат формального замещения одного атома кислорода в серной кислоте на атом серы. В свободном виде она получена в неводной среде при низкой температуре, например растворением безводного тиосульфата натрия в жидком фтороводороде при –60 °C или действием H_2S на тиосульфат свинца. В присутствии воды тиосерная кислота разлагается:

$$H_2S_2O_3 \rightarrow H_2O + SO_2 + S$$

Соли тиосерной кислоты — тиосульфаты — образуются при кипячении сульфитов с серой или при одновременном пропускании сернистого газа и сероводорода через растворы щелочей. Тиосульфат натрия кристаллизуется в виде пентагидрата $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$; его бесцветные кристаллы хорошо растворяются в воде. При нагревании до 48,5 °C соль плавится в собственной кристаллизационной воде, а при 220 °C превращается в смесь сульфата и пентасульфида Na_2S_5. При подкислении тиосульфата образуется тиосерная кислота, которая мгновенно разлагается.

Формально считают, что концевой атом серы в тиосульфате находится в низшей степени окисления (–2), а центральный —

Рис. 14.12. Некоторые кислородсодержащие кислоты серы

в высшей (+6). Благодаря «сульфидной» сере тиосульфат используют как восстановитель, например для поглощения остатков хлора или брома:

$$Na_2S_2O_3 + 4Cl_2 + 5H_2O \rightarrow 2NaHSO_4 + 8HCl$$

Иод по отношению к тиосульфату — слабый одноэлектронный окислитель, превращает тиосульфат-ионы в анион-радикалы $^{\bullet}S_2O_3^-$, которые димеризуются, образуя тетратионат:

$$2Na_2S_2O_3 + I_2 \rightarrow Na_2S_4O_6 + 2NaI$$

Тиосульфат-анионы образуют с переходными металлами комплексы, устойчивость которых возрастает по мере увеличения пирсоновской мягкости катиона. Именно комплексообразованием объясняется обесцвечивание тиосульфатом растворов солей меди(+2). При кипячении из раствора выделяется темный осадок, состоящий из смеси сульфида меди(+1) и серы:

$$2Cu^{2+} + 2S_2O_3^{2-} + 2H_2O \rightarrow Cu_2S\downarrow + 4H^+ + 2SO_4^{2-} + S\downarrow$$

При действии на раствор тиосульфата ионами серебра образуется черный осадок смешанной соли $Ag_8S_3SO_4$.

Фиолетово-красное окрашивание, возникающее при действии соли железа(+3) на раствор тиосульфата натрия, вызвано обра-

зованием комплекса $[Fe(S_2O_3)_2]^-$. Со временем окраска раствора исчезает из-за окисления тиосульфата до тетратионата:

$$[Fe(S_2O_3)_2]^- + Fe^{3+} \rightarrow 2Fe^{2+} + S_4O_6^{2-}$$

Тетрасерная кислота $H_2S_4O_6$ — одна из тионовых кислот $H_2S_nO_6$, $n = 2 \div 22$ (рис. 14.12). Эти кислоты — сильные электролиты, в водном растворе неустойчивы. Все они, кроме дитионовой кислоты $H_2S_2O_6$, содержат сульфидные или полисульфидные мостики, еще раз подтверждая способность серы к образованию цепей. При длительном пропускании сернистого газа через насыщенный раствор тиосульфата натрия образуется тритионат $Na_2S_3O_6$:

$$Na_2S_2O_3 + 2NaHSO_3 + 2SO_2 \rightarrow 2Na_2S_3O_6 + H_2O$$

К этому же результату приводит окисление сульфита пероксидом водорода. Дитионат препаративно получают, пропуская сернистый газ через суспензию диоксида марганца:

$$MnO_2 + 2SO_2 \rightarrow MnS_2O_6$$

Если вместо диоксида марганца провести реакцию с цинком, образуется дитионит цинка ZnS_2O_4 — соль слабой неустойчивой дитионистой кислоты $H_2S_2O_4$; эта кислота и ее соли обладают сильными восстановительными свойствами.

При электролизе охлажденных растворов серной кислоты или гидросульфатов на аноде образуются анионы пероксокислот. Наиболее устойчивые соли пероксодисерной кислоты $H_2S_2O_8$ — персульфаты. В свободном виде кислота $H_2S_2O_8$ образует бесцветные гигроскопичные кристаллы, хорошо растворимые в воде и плавящиеся с разложением при 65 °C. Анион $S_2O_8^{2-}$ построен из двух тетраэдров $[SO_4]$, соединенных пероксидным мостиком —O—O—. Соли пероксодисерной кислоты — очень сильные окислители ($E°(S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}) = 2{,}01$ В), способные превратить соли марганца(+2) в перманганат(+7) в присутствии катализатора — Ag^+:

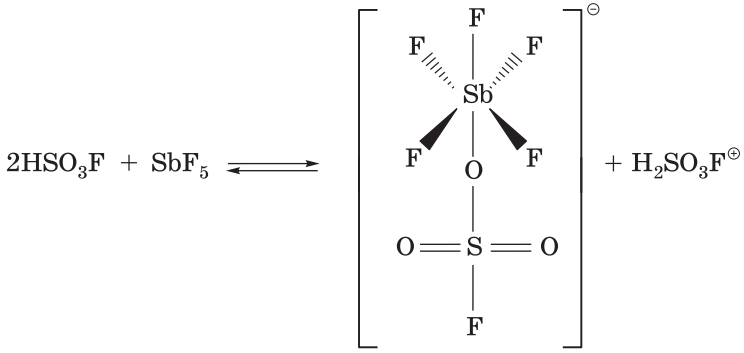
$$K_2S_2O_8 + 2MnSO_4 + 8H_2O \xrightarrow{[Ag^+]} 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 + 4K_2SO_4$$

Наиболее активно окислительные свойства персульфатов проявляются в щелочной среде:

$$2CuSO_4 + Na_2S_2O_8 + 6NaOH \rightarrow Cu_2O_3\downarrow + 4Na_2SO_4 + 3H_2O$$

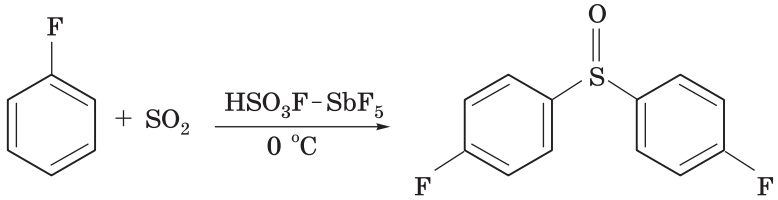
Галогенсульфоновые кислоты HSO_3X (X = F, Cl) формально можно рассматривать как моногалогенангидриды серной кислоты. Фторсульфоновая кислота HSO_3F — жидкость, неограниченно растворимая в воде и медленно гидролизующаяся. Это сильная минеральная кислота, причем сила ее возрастает в присутствии кислот Льюиса. Смесь безводной фтороводородной и фторсульфо-

новой кислот, в которой содержится пентафторид сурьмы, получила название магической из-за способности депротонировать алканы. Образующийся анион — очень слабый нуклеофил и очень слабое основание, что и обуславливает высокую концентрацию протонов в растворе:



$$H_2SO_3F^{\oplus} \rightleftharpoons HSO_3F + H^{\oplus}$$

Магическая кислота способна протонировать углеводороды, превращая их в карбокатионы. Ее используют в качестве среды для проведения реакций с участием карбокатионов. Так, пропускание сернистого газа через раствор фторбензола в магической кислоте приводит к образованию сульфоксида:



Еще одним примером сильной фторзамещенной кислоты халькогенов служит пентафтортеллуровая кислота $HOTeF_5$, образующаяся при действии на теллурат бария фторсульфоновой кислотой.

15. ЭЛЕМЕНТЫ 17 ГРУППЫ

15.1. Общая характеристика

Элементы 17 группы исторически называют галогенами (от греч. *halos* — соль, *gennao* — рождаю), что подчеркивает их неметаллические свойства, а именно — способность образовывать с металлами соли.

На внешнем электронном уровне атомов галогенов семь электронов, электронная конфигурация в основном состоянии ns^2np^5 (табл. 15.1). Присоединяя электрон, атом галогена превращается в ион X^-, изоэлектронный ближайшему инертному газу. Для всех галогенов состояние однозарядного иона X^- самое устойчивое. Высокие значение энергии ионизации и электроотрицательности доказывают типично неметаллический характер всех элементов 17 группы.

Радиус атома фтора меньше, чем у соседних азота и кислорода, а число электронов больше. Это приводит у фтора к высокой удельной электронной плотности, большим значениям энергии ионизации, высокой электроотрицательности. Фтор — самый электроотрицательный элемент, поэтому смещает к себе электронную плотность любой двухцентровой связи X—F. Однако в некоторых молекулах, например в F—O—ClO_3, которая содержит помимо фтора несколько атомов с высокой электроотрицательностью, реальное распределение электронной плотности демонстрирует незначительное ее ослабление на атоме фтора. Вниз по группе галогенов атомный радиус увеличивается, а энергия ионизации уменьшается. Однако у фтора вследствие высокой удельной электронной плотности сродство к электрону меньше, чем у хлора. От хлора к иоду из-за увеличения радиуса атома сродство к электрону убывает.

Из-за уменьшения энергии ионизации атома вниз по группе повышается устойчивость катионных форм, образующихся при гетеролитическом разрыве связи X—X в молекуле галогена. Уже у атома хлора энергия ионизации меньше, чем у атома водорода. И все же катионные формы для галогенов нетипичны, что можно объяснить низкой энергией гидратации этих частиц. Катионы галогенов удается стабилизировать лишь в неводных средах. Взаимодействием хлора с IrF_6 при −78 °C получены синие кристаллы соли $Cl^+[IrF_6]^-$. Катионы иода устойчивы в виде комплексов с органическими растворителями: $[I(C_5H_5N)_2]^+NO_3^-$.

Элементы 17 группы проявляют положительные степени окисления в соединениях с кислородом и вышестоящим галогеном. Устойчивость высшей степени окисления меняется в группе немонотонно: у фтора она недостижима, у хлора и иода устойчива,

Таблица 15.1. Некоторые свойства атомов галогенов

Свойства	F	Cl	Br	I	At
Порядковый номер	9	17	35	53	85
Электронная конфигурация	$[He]2s^2 2p^5$	$[Ne]3s^2 3p^5$	$[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^5$	$[Kr]4d^{10} 5s^2 5p^5$	$[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^5$
Ковалентный радиус, нм	0,071	0,099	0,114	0,133	0,145
Первая энергия ионизации, кДж/моль	1682	1255	1143	1009	912
Элекро-отрицательность по Полингу	4,0	3,2	3,0	2,7	2,2
Элекро-отрицательность по Оллреду–Рохову	4,10	2,83	2,48	2,21	1,96
Сродство атома к электрону, кДж/моль	333	349	325	295	270

у брома и астата нестабильна. Эта закономерность коррелирует с эффектом экранирования внешних *s*-орбиталей внутренними электронными слоями у постпереходных элементов четвертого и шестого периодов.

Содержание галогенов в природе невелико и убывает вниз по группе. Промышленное значение имеют флюорит CaF_2, галит NaCl и некоторые другие минералы. Иодиды и бромиды содержатся в морской воде, буровых водах. У астата нет стабильных изотопов, в природе он почти не встречается и изучен мало; период полураспада самого долгоживущего изотопа ^{210}At — всего 8 ч 6 мин.

Хлор присутствует во всех живых организмах, по биологической классификации это макроэлемент. Благодаря небольшому ионному радиусу хлорид-ион может проникать через клеточные мембраны и оказывать активирующее действие на некоторые ферменты. Остальные галогены относятся к микроэлементам; они влияют на прочность костной ткани (фтор), функции гипофиза (бром) и щитовидной железы (иод). Изоморфное замещение в гидроксиапатите гидроксид-ионов на фторид-ионы приводит к упрочнению кристаллической решетки, понижает произведение растворимости. Этим объясняются рекомендации использовать фторсодержащие зубные пасты с целью профилактики кариеса.

15.2. Простые вещества

15.2.1. Физические свойства. Льюисова кислотность

Все свободные галогены состоят из двухатомных молекул X_2. Энергия связи X—X убывает вниз по группе, за исключением «аномального поведения» фтора, молекула которого менее устойчива по причине сильного межэлектронного отталкивания. При нагревании молекулы галогенов X_2 диссоциируют на атомы (рис. 15.1).

Энергии 2*s*- и 2*p*-орбиталей фтора заметно различаются между собой, поэтому образуемые ими молекулярные орбитали друг с другом не взаимодействуют, что соответствует электронной конфигурации $(3\sigma)^2(1\pi)^4(2\pi^*)^4$. С увеличением главного квантового числа благодаря усилению экранирования *ns*- и *np*-орбитали сближаются по энергии. Это обеспечивает их совместное участие в формировании единого набора молекулярных орбиталей, выражающееся в понижении энергии π-орбиталей: $(1\pi)^4(3\sigma)^2(2\pi^*)^4$.

Молекулы X_2 диамагнитны, однако при поглощении кванта света возможен переход с π^*-ВЗМО на σ^*-НВМО, что на макроуровне обуславливает возникновение окраски. При переходе от

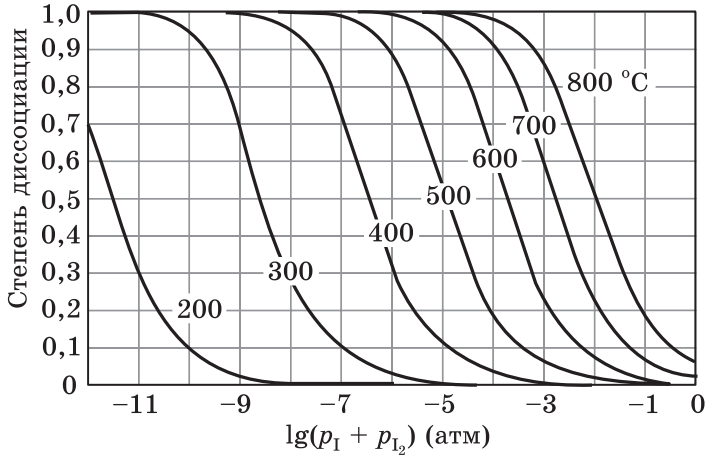


Рис. 15.1. Степень диссоциации иода в газовой фазе в зависимости от температуры и общего давления

хлора к иоду разность энергий этих двух орбиталей уменьшается, что приводит к уменьшению длины волны поглощаемого света. Видимая окраска обусловлена светом, проходящим через образец, т. е. не поглощенным веществом (табл. 15.2). Окраска фтора зависит от объема газа: в толстом слое фтор кажется желто-оранжевым (такой же цвет у жидкого фтора); в прозрачном сосуде объемом 2 л при давлении 1 атм окраска фтора бледная желто-зеленая. У фтора приятный сладковатый запах, ощущаемый уже при очень низкой концентрации его в воздухе (1 млн$^{-1}$), у остальных галогенов он очень резкий, неприятный. Все галогены, особенно фтор, разрушающе действуют на живые организмы.

По мере увеличения размеров молекул и усиления межмолекулярного взаимодействия вниз по группе температуры плавления и кипения галогенов монотонно возрастают. Иод в обычных условиях — твердое вещество серого цвета с металлическим блеском. При нагревании иод легко возгоняется. Астат менее летуч, чем иод. Предполагается, что при высоком давлении он имеет металлическую решетку.

Вакантные σ^*-НВМО молекулы I_2 способны принять электронную пару донорного растворителя, что приводит к уменьшению энергии и изменению окраски. При этом молекула I_2 выступает как кислота Льюиса. Растворители с σ-донорными свойствами (спирты, амины) образуют коричневые растворы, а π-донорные (бензол, толуол) — розово-красные. В растворителях, не проявляющих донорных свойств, иод сохраняет фиолетовую окраску, как в пара́х.

Таблица 15.2. Свойства простых веществ

Свойство	F_2	Cl_2	Br_2	I_2
Энтальпия диссоциации X_2, кДж/моль	157,7	243,5	192,9	150,6
Температура плавления, °C	–220	–101	–7	114 (при 12 кПа)
Температура кипения, °C	–188	–14	332	185
Растворимость в воде при 20 °C, г/100 г	—	2,12	3,53	0,028
Длина волны поглощаемого света, нм	480	420–430	490–510	520–540
Цвет паров	Оранжево-желтый	Желто-зеленый	Красно-бурый	Фиолетовый
Стандартный электродный потенциал, В				
$E°(X_2/X^-)$	2,87	1,36	1,06	0,54
$E°(XO_3^-/X_2)$	—	1,47	1,52	1,19

Льюисова кислотность молекул X_2 возрастает вниз по группе. Это наглядно проявляется в способности образовывать полигалогенид-ионы. Так, иод легко растворяется в растворах иодидов с образованием анионов I_3^-, I_5^- и т. д. Полииодиды могут быть выделены из растворов в виде солей.

Благодаря низкой по энергии ВЗМО молекула иода может выступать и в качестве основания Льюиса по отношению к типичным кислотам Льюиса (SbF_5, PtF_6). При этом образуются соли, содержащие катион I_3^+, имеющий угловую форму. Все они не устойчивы к гидролизу.

15.2.2. Химические свойства

Галогены — типичные окислители. Они вступают в реакцию даже с теми металлами, которые не окисляются кислородом, — серебром, золотом:

$$2Au + I_2 \rightarrow 2AuI$$

Галогены взаимодействуют с неметаллами (бором, кремнием, фосфором, серой), однако в реакцию с углеродом и азотом вступает только фтор. С галогенами кислород непосредственно не ре-

агирует. Реакция фтора с водородом протекает со взрывом даже в темноте, хлор энергично реагирует с водородом при поджигании или при УФ-облучении, взаимодействие брома с водородом протекает спокойно, а реакция образования иодоводорода обратима, причем равновесие сильно смещено влево. Это находится в соответствии с убыванием химической активности галогенов вниз по группе: величины стандартных электродных потенциалов X_2/X^- последовательно уменьшаются от фтора к иоду (см. табл. 15.2). Реакции фтора, хлора и брома с водородом протекают по неразветвленному цепному механизму через образование свободных радикалов:

$$Br_2 + H_2 \rightarrow 2HBr$$

Механизм цепной реакции:

Инициирование: $Br_2 \rightarrow 2Br^\bullet$

$Br^\bullet + H_2 \rightarrow HBr + H^\bullet$

Продолжение цепи: $H^\bullet + Br_2 \rightarrow HBr + Br^\bullet$

$HBr + H^\bullet \rightarrow Br^\bullet + H_2$

Обрыв цепи: $2Br^\bullet \rightarrow Br_2$

$2H^\bullet \rightarrow H_2$

Вышестоящий галоген вытесняет любой нижестоящий из его галогеноводородной кислоты и ее соли

$$2KX + Cl_2 \rightarrow 2KCl + X_2, \quad \text{где} \quad X = Br, I$$

И бром, и хлор в водном растворе окисляют менее активный иод до иодноватой кислоты:

$$I_2 + X_2 + 6H_2O \rightarrow 2HIO_3 + 10HX, \quad \text{где} \quad X = Cl, Br$$

Самую большую химическую активность проявляет фтор, с которым фосфор, сера, иод соединяются без нагревания со взрывом. В атмосфере фтора горят вода и кварц:

$$2H_2O + 2F_2 \rightarrow 4HF + O_2$$

Аномально высокую химическую активность фтора объясняют не только его высокой электроотрицательностью, но и низкой энергией диссоциации молекулы фтора F_2. Окисление с участием свободного фтора протекает по свободнорадикальному механизму, когда реакция начинается с разрыва связи в молекуле фтора; в таких реакциях часто образуется смесь различных продуктов, например при горении воды в атмосфере фтора в реакционной смеси наряду с HF и O_2 обнаружены еще O_3, H_2O_2, HOF, фториды кислорода. Фтор окисляет соли кислородсодержащих кислот:

$$4F_2 + 2NaNO_3 \rightarrow 2NaF + 2NF_3 + 3O_2$$

Многие переходные металлы (Fe, Ni, Cu) в атмосфере фтора покрываются защитной пленкой фторида, и реакция прекращается. Поэтому фтор получают и хранят в никелевых сосудах.

И хлор, и бром — сильные окислители, тем не менее они значительно уступают в этом фтору. В лаборатории окисление хлором и бромом используют для достижения высших степеней окисления переходных металлов:

$$K_2MnO_4 + Cl_2 \rightarrow 2KMnO_4 + 2KCl$$

$$2Cr(OH)_3 + 3Br_2 + 10NaOH \rightarrow 2Na_2CrO_4 + 6NaBr + 8H_2O$$

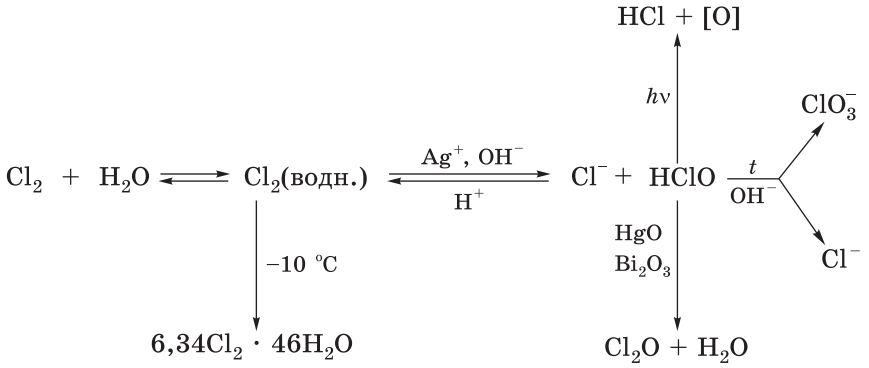
Окислительная активность иода и астата значительно ниже. Сильные окислители (дымящая HNO_3, 30%-й H_2O_2) переводят иод в иодноватую кислоту:

$$I_2 + 5H_2O_2 \rightarrow 2HIO_3 + 4H_2O$$

Астат может быть окислен в щелочной среде бромом или персульфатом до AtO_3^-, но сернистый газ в присутствии ионов серебра восстанавливает его до астатида:

$$At_2 + SO_2 + 2AgNO_3 + 2H_2O \rightarrow 2AgAt\downarrow + H_2SO_4 + 2HNO_3$$

В водном растворе хлора («хлорной воде») существуют сложные равновесия:



Свежеприготовленная хлорная вода сохраняет запах и окраску хлора. При охлаждении из нее выделяется клатрат, в котором молекулы хлора занимают пустоты в кристаллической решетке льда. В водном растворе хлор взаимодействует с водой с образованием соляной и хлорноватистой кислот. Равновесие этой реакции сильно смещено влево ($K = 3{,}9 \cdot 10^{-4}$), и содержание продуктов (HCl и HClO) в хлорной воде очень мало. Равновесие в водном растворе хлора можно сместить вправо, если связывать ионы водорода щелочью или хлорид-ионы ионами серебра. Хлор-

новатистая кислота HClO даже в разбавленном водном растворе неустойчива к диспропорционированию ($K = 1{,}6 \cdot 10^{12}$), однако на холоде этот процесс заторможен кинетически. На свету HClO разлагается с выделением кислорода, при дегидратации превращается в ангидрид Cl_2O. При пропускании хлора через охлажденный раствор щелочи образуется «жавелевая вода», содержащая гипохлориты — соли хлорноватистой кислоты:

$$2NaOH + Cl_2 \xrightarrow{0\ ^\circ C} NaClO + NaCl + H_2O$$

Суспензия гидроксида кальция на холоде поглощает хлор, образуя хлорную известь — смешанную соль сложного состава. В горячем растворе щелочи гипохлорит распадается на хлорат и хлорид, что можно записать суммарным уравнением:

$$6NaOH + 3Cl_2 \xrightarrow{60\ ^\circ C} NaClO_3 + 5NaCl + 3H_2O$$

При добавлении в раствор соли кобальта, катализирующей распад гипохлорита с выделением кислорода, в растворе остаются хлорид-анионы:

$$4NaOH + 2Cl_2 \xrightarrow{\text{катализатор } Co^{2+}} 4NaCl + 2H_2O + O_2\uparrow$$

При пропускании хлора через суспензию оксида серебра(+1) или через раствор нитрата серебра(+1) равновесие диспропорционирования смещается вправо из-за осаждения хлорида серебра:

$$Cl_2 + 3Ag_2O \xrightarrow{H_2O} 5AgCl\downarrow + AgClO_3$$

$$Cl_2 + 5AgNO_3 + 3H_2O \rightarrow 5AgCl\downarrow + HClO_3 + 5HNO_3$$

Бром взаимодействует с водой аналогично хлору, однако константа равновесия этой реакции значительно меньше:

$$Br_2 + H_2O \rightleftharpoons HBr + HBrO \qquad K = 7{,}2 \cdot 10^{-9}$$

Равновесие смещается вправо из-за распада бромноватистой кислоты на свету. Поэтому бромную воду хранят в затемненных склянках.

Иод с водой практически не взаимодействует ($K = 2{,}0 \cdot 10^{-13}$). При действии брома и иода на растворы щелочей при комнатной температуре образуются броматы и иодаты. Диаграммы Фроста для галогенов (рис. 15.2) показывают, что в виде простых веществ они устойчивы в кислой среде, но диспропорционируют в щелочной:

$$X_2 + 2OH^- \rightleftharpoons X^- + OX^- + H_2O$$

$$X = Cl: \quad K = 7{,}5 \cdot 10^{15} \quad \text{при } 20\ ^\circ C$$

$$X = Br: \quad K = 2 \cdot 10^{3} \quad \text{при } 20\ ^\circ C$$

$$X = I: \quad K = 30 \quad \text{при } 20\ ^\circ C$$

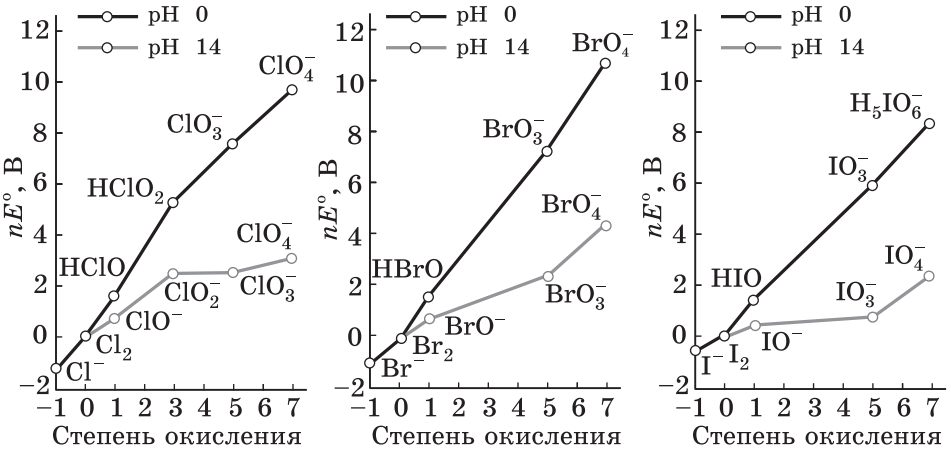


Рис. 15.2. Диаграммы Фроста для галогенов при pH 0 и 14

Формально потенциал $E^\circ(X_2/X^-)$ не зависит от pH, тем не менее в водных растворах окислительная активность галогенов гораздо выше в щелочной среде из-за диспропорционирования с образованием гипогалогенит-ионов, обладающих мощным окислительным действием.

15.2.3. Получение галогенов

Фтор получают электролизом расплавов гидрофторидов щелочных металлов при 100 °C (KF: $t_{пл}$ 857 °C):

$$KH_2F_3 \xrightarrow{\text{электролиз}} KF + F_2\uparrow(\text{анод}) + H_2\uparrow(\text{катод})$$

Фтор также образуется при разложении высших фторидов или фторидных комплексов некоторых переходных металлов:

$$2MnF_4 \rightarrow 2MnF_3 + F_2$$

Хлор в промышленности получают электролизом концентрированного раствора поваренной соли. В конструкции электролизера предусмотрено разделение катодного и анодного пространств диафрагмой, которая препятствует взаимодействию продуктов электролиза.

В лабораторных условиях хлор получают действием концентрированной соляной кислоты на окислители ($KMnO_4$, MnO_2, $K_2Cr_2O_7$, PbO_2, $KClO_3$). Рассмотрим реакцию с перманганатом калия:

$$2KMnO_4 + 16HCl \rightarrow Cl_2\uparrow + 2KCl + 2MnCl_2 + 8H_2O$$

Конечным продуктом восстановления перманганата является хлорид марганца(+2), однако реально его можно получить лишь при длительном кипячении перманганата с большим избытком кислоты. На практике выделение хлора резко замедляется, когда 1 моль перманганата принимает 3,5 моль электронов, что соответствует образованию темно-коричневого осадка гексахломанганата(+4) калия и раствора, содержащего хлоридные комплексы Mn(+3):

$$4KMnO_4 + 38HCl \rightarrow 7Cl_2\uparrow + 2K_2[MnCl_6] + 2H_3[MnCl_6] + 16H_2O$$

Бром и *иод* в лаборатории получают аналогично хлору, но при этом используют легкодоступный галогенид (бромид или иодид соответственно):

$$MnO_2 + 2H_2SO_4 + 2KI \rightarrow I_2 + MnSO_4 + 2H_2O + K_2SO_4$$

В промышленности источником брома и иода служат солевые рассолы, полученные из морской воды или буровых вод; содержащиеся в них бромиды и иодиды окисляют хлором.

15.3. Галогеноводороды и галогениды

Галогеноводороды HX при комнатной температуре — бесцветные газы с резким запахом. Молекулы фтороводорода сильно ассоциированы, что обуславливает аномально высокую температуру кипения (табл. 15.3). В ряду HCl–HI температура кипения увеличивается, что свидетельствует об усилении межмолекулярного взаимодействия.

Галогеноводороды прекрасно растворяются в воде. Соляная кислота с содержанием HCl 20,2% при атмосферном давлении представляет собой азеотроп с температурой кипения 112 °C (рис. 15.3). Линия *n* показывает температурную зависимость состава пара, линии *l* и *m* — составы жидкости, находящейся в равновесии с паром. В азеотропной точке *C* составы пара и жидкости совпадают. Если кипятить при атмосферном давлении соляную кислоту с концентрацией ниже азеотропной, вода испаряется до тех пор, пока не образуется азеотроп. При реальных условиях перегонки полного разделения на фракции достичь не удается, отгоняемая вода уносит с собой часть хлороводорода, а азеотропная концентрация достигается медленно.

Все галогеноводородные кислоты, за исключением плавиковой, — сильные кислоты. Сравнение их по силе, возможное лишь в неводной среде, демонстрирует увеличение кислотности вниз по группе галогенов, т. е. по мере увеличения длины связи H—X. Жидкий фтороводород — это ионизирующий растворитель, пе-

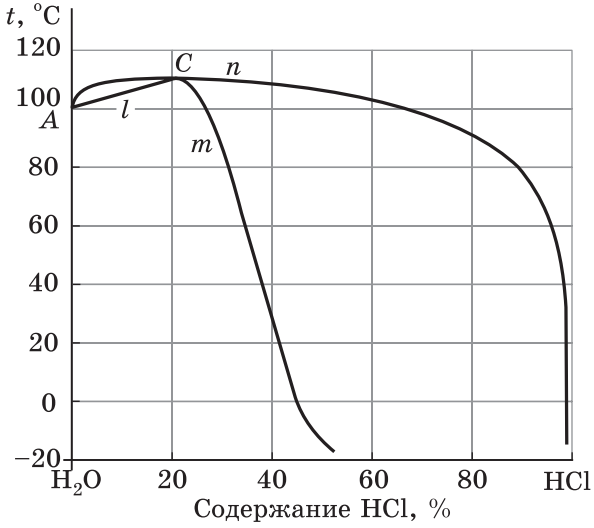


Рис. 15.3. Фазовая диаграмма H_2O—HCl. *A* — температура кипения H_2O; *C* — точка азеотропа

реводящий в раствор соли щелочных металлов. При действии типичных кислот Льюиса (BF_3) он проявляет основные свойства, а в присутствии доноров фторид-ионов — кислотные:

Автоионизация: $3HF \rightleftarrows H_2F^+ + HF_2^-$

Свойства основания: $2HF + BF_3 \rightleftarrows H_2F^+ + BF_4^-$

Свойства кислоты: $HF + BrF_3 \rightleftarrows BrF_2^+ + HF_2^-$

Плавиковая кислота является слабой вследствие сильной ассоциации молекул HF. В ее растворах преобладают гидратированные ассоциаты $(HF)_n$, а также содержатся ионы H^+, HF_2^-, $H_2F_3^-$ и т. д., образующиеся при их депротонировании. Именно поэтому плавиковая кислота (формально одноосновная) способна образовывать кислые соли. Гидрофторид-анион HF_2^- — линейная частица с симметричным распределением электронной плотности. Образование HF_2^- не является результатом ковалентного взаимодействия молекулы HF с фторид-ионом. Связь в этом анионе описывается в рамках теории МО как трехцентровая четырехэлектронная (3*c*, 4*e*).

Плавиковая кислота обладает способностью растворять кварц и силикатные стекла, при этом образуются фторидные комплексы (с. 266).

Вниз по группе галогенов энергия связи H—X уменьшается (рис. 15.4), энтальпия образования HX увеличивается. Это приводит к уменьшению устойчивости в ряду от HF к HI. Термическая диссоциация HCl начинается при 1400 °C, HBr — при 800 °C,

Таблица 15.3. Свойства галогеноводородов

Формула	Длина связи, нм	$E_{св}$, кДж/моль	$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль	$t_{пл}$, °C	$t_{кип}$, °C	Растворимость в воде при 0° C, л/100 л	$E^\circ(X_2/X^-)$, В	pK_a
HF	0,092	565	–271	–83	20	Неограниченно растворяется	2,77	3,2
HCl	0,128	431	–92	–114	–85	507	1,36	–9,0
HBr	0,141	364	–36	–87	–67	612	1,09	–11,2
HI	0,161	297	+27	–51	–35	425 (10 °C)	0,54	–12,4

HF **HCl** **HBr** **HI**

Радиус атома галогена увеличивается →

Энергия связи $E_{св}$(H—X) уменьшается →

Кислотные свойства усиливаются →

Восстановительная активность усиливается →

Термическая устойчивость уменьшается →

Рис. 15.4. Закономерности изменения свойств в ряду галогеноводородов

HI неустойчив выше 200 °C и полностью распадается на простые вещества при 400 °C.

Восстановительные свойства галогеноводородов и их солей усиливаются по мере уменьшения электроотрицательности галогена, т. е. в ряду от HF к HI. Иодоводородная кислота и иодиды постепенно окисляются кислородом воздуха, выделяя иод, вследствие чего их растворы желтеют:

$$4HI + O_2 \rightarrow 2I_2 + 2H_2O$$

Соединения меди(+2), золота(+3) и железа(+3) также могут выступать в роли окислителей иодид-ионов:

$$2Fe(OH)_3 + 6HI \rightarrow 2FeI_2 + I_2 + 6H_2O$$

Концентрированная серная кислота способна окислить бромид- и иодид-ионы, но может быть использована при получении фтороводорода и хлороводорода:

$$CaF_2 + H_2SO_4(конц.) \rightarrow CaSO_4 + 2HF\uparrow$$

$$NaCl + H_2SO_4(конц.) \rightarrow NaHSO_4 + HCl\uparrow$$

При действии на твердый бромид натрия концентрированной серной кислоты происходит частичное окисление бромоводорода до брома:

$$2NaBr + 3H_2SO_4(конц.) \rightarrow 2NaHSO_4 + Br_2\uparrow + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

Твердый иодид натрия при такой обработке мгновенно окисляется до иода, причем о возможности более полного восстановления серы свидетельствует примесь в продуктах восстановления сероводорода, хотя преобладает сернистый газ.

Окисления HBr и HI можно избежать, заменив серную кислоту на ортофосфорную, которая, подобно серной, нелетуча, но в отличие от нее не проявляет окислительных свойств:

$$NaX + H_3PO_4(конц.) \rightarrow NaH_2PO_4 + HX\uparrow \qquad X = F, Cl, Br, I$$

В промышленности хлороводород получают из простых веществ H_2 и Cl_2, фтороводород — кислотным вскрытием флюорита CaF_2. В лаборатории для синтеза бромоводорода и иодоводорода используют гидролиз ковалентных галогенидов. Так, для получения HBr в колбу помещают водную суспензию красного фосфора и прибавляют из капельной воронки бром. Наблюдается равномерное выделение бромоводорода, который очищают от паров брома, пропуская через слой влажного фосфора. Суммарно процесс выражают уравнением

$$2P(\text{красн.}) + 3Br_2 + 6H_2O \rightarrow 2H_3PO_3 + 6HBr\uparrow$$

Галогениды активных металлов — тугоплавкие ионные кристаллы, температуры плавления которых возрастают с увеличением ионности связи M—X в ряду от I к F. Соли щелочных металлов хорошо растворяются в воде (за исключением LiF), причем растворимость в воде возрастает с уменьшением прочности кристаллической решетки, т. е. при переходе от фторидов к иодидам. Галогениды неметаллов имеют ковалентную природу; как правило, они необратимо гидролизуются. Многие ковалентные галогениды имеют молекулярное строение (NF_3, PBr_3). Устойчивость ковалентных галогенидов изменяется в противоположном направлении, чем ионных, т. е. возрастает в ряду от F к I. Ионные и ковалентные галогениды реагируют друг с другом с образованием комплексных солей:

$$NaF + PF_5 \rightarrow Na[PF_6]$$

$$CaCl_2 + 2BCl_3 \rightarrow Ca[BCl_4]_2$$

Многие галогениды *p*- и *d*-металлов ($AlCl_3$, $FeCl_3$, CdI_2) также имеют преимущественно ковалентную природу, но не состоят из молекул. Они построены из октаэдров $[MX_6]$ или тетраэдров $[MX_4]$, связанных в бесконечные цепи, сетки или трехмерный каркас. Известны высшие галогениды *p*- и *d*-металлов молекулярного строения (SnI_4, WCl_6). Устойчивость галогенидных комплексов определяется типом электронных оболочек галогена и металла. Для металлов с d^{10}-конфигурацией предвнешнего слоя наиболее устойчивы иодидные комплексы ($Na_2[HgI_4]$), для металлов с восьмиэлектронной оболочкой — фторидные (криолит $Na_3[AlF_6]$).

Многие галогениды металлов выделяются из раствора в виде гидратов. Если соль подвержена гидролизу, ее не удается дегидратировать путем нагревания. Безводные галогениды получают синтезом из простых веществ, взаимодействием металла с газообразным галогеноводородом, хлорированием смеси оксида с углем и другими методами.

15.4. Соединения с кислородом

Соединения фтора с кислородом называют фторидами. Дифторид OF_2 — бесцветный газ ($t_{кип}$ –145 °C), образуется при взаимодействии фтора с охлажденным разбавленным раствором щелочи. Этот сильный окислитель не находит широкого применения вследствие токсичности образующего фтороводорода:

$$OF_2(г) + N_2H_4(ж) \rightarrow N_2(г) + 2HF(г) + H_2O(г) \quad \Delta H° = -516 \text{ кДж}$$

Связь галоген–кислород имеет низкую энергию из-за сильного взаимного отталкивания атомов O и F с высокой электроотрицательностью и слабым $p\pi$–$p\pi$-связыванием. Поэтому кислородные соединения галогенов неустойчивы; все они — окислители и превращаются в галогениды. Оксофторид водорода HOF образуется наряду с другими веществами при взаимодействии фтора со льдом и кислотными свойствами не обладает.

Оксид Cl_2O ($t_{кип}$ 2,2 °C) — желто-зеленый газ с запахом, напоминающим хлор, хорошо растворимый в тетрахлорметане. Его получают пропусканием хлора над свежеосажденным оксидом ртути:

$$3HgO + 2Cl_2 \rightarrow Hg_3O_2Cl_2 + Cl_2O\uparrow$$

При растворении в воде Cl_2O дает слабую хлорноватистую кислоту, известную только в растворе. По силе хлорноватистая кислота HClO уступает даже угольной (по первой ступени), и ее водный раствор может быть получен пропусканием хлора через суспензию карбоната кальция:

$$2Cl_2 + 2CaCO_3 + 2H_2O \rightarrow 2HClO + CaCl_2 + Ca(HCO_3)_2$$

Хлорноватистая кислота и ее соли гипохлориты — сильные окислители даже в щелочной среде. Они окисляют аммиак до азота, иодид до иодата и периодата:

$$2NH_3 + 3NaClO \rightarrow 3NaCl + N_2\uparrow + 3H_2O$$

$$NaI + 3NaClO \rightarrow NaIO_3 + 3NaCl$$

В гипохлоритах сочетаются высокая окислительная способность и кинетическое быстродействие. Однако использовать их можно только при низкой температуре из-за легкости диспропорционирования:

$$3NaClO \rightarrow NaClO_3 + 2NaCl$$

Твердый гипохлорит натрия теряет за месяц даже при комнатной температуре около 25% активного хлора.

Другие гипогалогеновые кислоты еще менее устойчивы к диспропорционированию, что создает затруднения при их синтезе.

Гипобромиты удается выделить лишь из охлажденных концентрированных растворов щелочей, обработанных бромом. Они устойчивы ниже 0 °С. Твердые гипоиодиты не получены.

Из кислот HXO_2 известна лишь хлористая $HClO_2$, устойчивая только в растворе. Она и ее соли хлориты — сильные окислители, хотя уступают в этом гипохлоритам. Хлориты щелочных металлов устойчивы при комнатной температуре, что позволяет использовать их в качестве окислителей в лабораторной практике, а также для отбеливания бумаги и уничтожения неприятного запаха, вызванного присутствием органических веществ. Соли бромистой кислоты [$HBrO_2$] бромиты могут быть получены при окислении охлажденных щелочных растворов гипобромитов бромом.

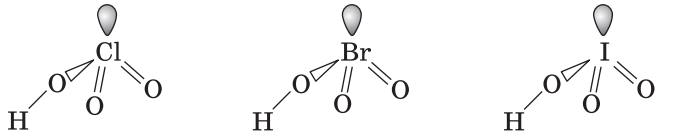
Хлорноватая и бромноватая кислоты $HClO_3$ и $HBrO_3$ получены лишь в растворах с концентрацией ниже 30%, а иодноватая HIO_3 выделена в виде бесцветных кристаллов ($t_{пл}$ 110 °С), очень хорошо растворимых в воде. Хлорноватая и бромноватая кислоты сильные, растворы хлоратов и броматов имеют нейтральную реакцию (рис. 15.5). Иодноватая кислота более слабая ($K = 1{,}7 \cdot 10^{-1}$), что, возможно, вызвано сложными равновесиями:

$$HIO_3 \rightleftarrows H^+ + IO_3^-$$

$$HIO_3 + H_2O \rightleftarrows H_3IO_4$$

$$2HIO_3 + H_2O \rightleftarrows [H(IO_3)_2]^- + H_3O^+$$

Из сильнокислых растворов кристаллизуются кислые соли, причем в их структуре атом водорода смещен к одной из иодатных групп: $[O_2IO...H...OIO_2]^-$.



	хлорноватая кислота (хлораты)	бромноватая кислота (бромaты)	иодноватая кислота (иодаты)
pK_a	−1,2	0,7	0,8
$E^o(XO_3^-/X_2)$, В	1,47	1,52	1,19

Длина связи X—O увеличивается →

Прочность связи X—O уменьшается →

Сила кислот уменьшается →

Рис. 15.5. Закономерности изменения свойств в ряду кислот HXO_3

В сильноэлектрофильных средах, например в безводной фторсульфоновой кислоте, оксид иода(+5) растворяется с образованием солей иодония $[IO_2]^+[SO_3F]^-$. При выделении этих солей из раствора катионы иодония конденсируются, образуя ковалентные связи с анионами. Это свидетельствует о слабой амфотерности иодноватой кислоты.

При нагревании иодноватой кислоты до 250 °C происходит дегидратация с образованием белого порошка пентаоксида I_2O_5 (рис. 15.6), используемого в анализе для количественного определения угарного газа CO:

$$5CO + I_2O_5 \rightarrow I_2 + 5CO_2$$

В растворе галогенаты XO_3^- проявляют окислительные свойства только в кислой среде. Кинетически эти реакции очень замедленны, что нередко допускает протекание целой серии превращений. Так, при смешении подкисленных растворов гидросульфита и иодата натрия сначала происходит восстановление иодат-иона:

$$NaIO_3 + 3NaHSO_3 \rightarrow NaI + 3NaHSO_4$$

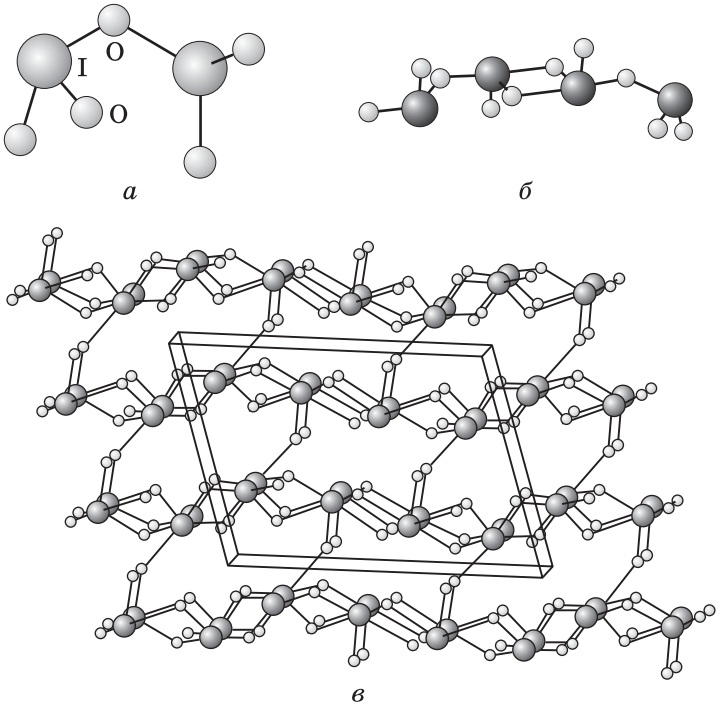


Рис. 15.6. Молекула I_2O_5 в газовой фазе (*а*), образование полимерной цепи (*б*) и строение кристаллического оксида иода(+5) (*в*)

Образующийся иодид в кислой среде сопропорционирует с оставшимся иодатом, выделяя иод:

$$NaIO_3 + 3H_2SO_4 + 5NaI \rightarrow 3I_2 + 3Na_2SO_4 + 3H_2O$$

Далее иод восстанавливается непрореагировавшим гидросульфитом и окраска исчезает.

$$I_2 + NaHSO_3 + H_2O \rightarrow NaHSO_4 + 2HI$$

Так повторяется до тех пор, пока один из реагентов не израсходуется полностью. Реакции, в которых происходит периодическое изменение концентраций реагентов и продуктов, называют *колебательными*. Эта колебательная реакция была впервые описана Х. Ландольтом в 1885 г.

В кислой среде хлорат-ионы способны окислить иод:

$$2KClO_3(\text{р-р, изб.}) + I_2 \rightarrow 2KIO_3 + Cl_2$$

О протекании реакции можно судить по исчезновению окраски иода; если в раствор добавить ионы серебра — образуется иодат серебра, в отличие от хлората, нерастворимый в воде. Твердые галогенаты — мощные окислители. Их смеси с неметаллами (серой, углем, фосфором), металлами, сульфидами воспламеняются при поджигании, а также от удара или трения:

$$2KBrO_3 + 3S \rightarrow 2KBr + 3SO_2$$

О меньшей окислительной способности хлорат-иона свидетельствует факт существования хлората аммония NH_4ClO_3, очень неустойчивого к детонации. Термическая устойчивость галогенатов уменьшается в ряду $I > Cl > Br$, что соответствует меньшей устойчивости высоких степеней окисления у соседних с бромом мышьяка и селена, элементов четвертого периода.

Промышленное значение имеет синтез хлората калия, используемого в производстве спичек. Для этой цели электролиз раствора поваренной соли проводят в отсутствие диафрагмы:

$$NaCl + 3H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} NaClO_3 + 3H_2$$

Затем в полученный раствор вводят нитрат калия. В отличие от хлората натрия бертолетова соль плохо растворяется в холодной воде (7 г/100 г H_2O при 20 °C), поэтому она выделяется в виде кристаллов.

При мягком восстановлении хлоратов сернистым газом или щавелевой кислотой в кислой среде образуется диоксид хлора ClO_2; из оксидов галогенов он единственный, производимый в промышленных масштабах:

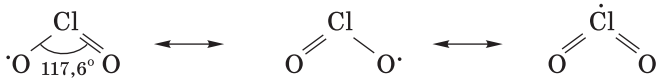
$$2NaClO_3 + SO_2 + H_2SO_4 \rightarrow 2NaHSO_4 + 2ClO_2\uparrow$$

$$2KClO_3 + H_2C_2O_4 + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2ClO_2\uparrow + 2CO_2\uparrow + 2H_2O$$

В отсутствие щавелевой кислоты происходит диспропорционирование:

$$3KClO_3 + 3H_2SO_4(\text{конц.}) \rightarrow 3KHSO_4 + 2ClO_2\uparrow + HClO_4 + H_2O$$

Диоксид хлора ClO_2 — желтый газ, состоящий из уголковых молекул, причем неспаренный электрон находится на разрыхляющей МО, что препятствует димеризации:



При 10 °С газ конденсируется в красно-коричневую жидкость. Диоксид хлора растворим в воде и реагирует с ней, образуя хлористую и хлорноватую кислоты. С растворами щелочей он дает хлориты и хлораты:

$$2Ba(OH)_2 + 3ClO_2 \rightarrow Ba(ClO_2)_2 + Ba(ClO_3)_2 + 2H_2O$$

Введение в реакционную смесь восстановителя, способного восстановить хлорат (например, H_2O_2, $Mn(OH)_2$), позволяет препаративно получить хлорит:

$$Ba(OH)_2 + 2ClO_2 + H_2O_2 \rightarrow Ba(ClO_2)_2 + 2H_2O + O_2\uparrow$$

Диоксид хлора используется как мощный отбеливатель, однако его применение ограничено тем, что многие органические вещества при контакте с ним воспламеняются.

При нагревании хлораты диспропорционируют на хлорид и перхлорат:

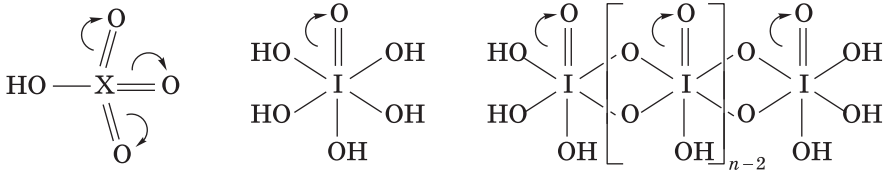
$$4KClO_3 \xrightarrow{400\ ^\circ C} 3KClO_4 + KCl$$

В присутствии катализатора (MnO_2, Fe_2O_3) уже при 200 °С соль отщепляет весь кислород, превращаясь в хлорид.

Перхлораты — соли хлорной кислоты $HClO_4$. В отличие от других кислородных кислот хлора, она выделена в индивидуальном виде. Чистая хлорная кислота — бесцветная жидкость, смешивается с водой в любых соотношениях. При обезвоживании хлорной кислоты фосфорным ангидридом удается получить высший оксид хлора Cl_2O_7 в виде неустойчивой бесцветной маслянистая жидкости ($t_{кип}$ 82 °С). Молекула Cl_2O_7 построена из двух тетраэдров ClO_4, имеющих общую вершину — атом кислорода.

При действии фтора на хлорную кислоту образуется перхлорат фтора $FOClO_3$ — взрывчатый газ ($t_{кип}$ –47 °С) с неприятным запахом. В этой молекуле связь O—F слабополярная: в реакции со фторалкенами образуются равные количества двух изомеров. Согласно расчетам, на атоме фтора локализован небольшой положительный заряд. Перхлорат фтора — мощный окислитель.

Бромная кислота $HBrO_4$ известна лишь в растворах. Ее молекула построена, как у хлорной. Ортоиодная кислота H_5IO_6 — бесцветное кристаллическое вещество, которое при нагревании до 100 °C в вакууме превращается в метаформу HIO_4, а при 140 °C выделяет кислород, образуя иодноватую кислоту HIO_3. Все иодные кислоты, подобно высшим гидроксидам сурьмы и теллура, построены из октаэдров, изолированных в случае ортоформы и конденсированных в цепи в метаформе:



HXO_4 (X = Cl, Br) H_5IO_6 HIO_4

Особенности строения выделяют иодные кислоты из ряда других высших кислот галогенов. Так, в отличие от хлорной и бромной кислот, все иодные кислоты слабые: например ортоиодная кислота H_5IO_6 ($K_1 = 2{,}45 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 4{,}3 \cdot 10^{-9}$, $K_3 = 10^{-15}$) по третьей ступени слабее воды. Однако наличие одного концевого атома кислорода повышает кислотность H_5IO_6 по сравнению с теллуровой кислотой H_6TeO_6 в 10^6 раз. При отщеплении четвертого и пятого водорода константы диссоциации настолько малы, что в щелочных растворах возможно оттитровать только первые три протона, что соответствует образованию кислых солей NaH_4IO_6, $Na_2H_3IO_6$ и $Na_3H_2IO_6$. При pH < 7 анионы этих солей находятся в равновесии друг с другом и с полиметапериодат-ионами, имеющими полимерное строение:

$$IO_4^- + 3H_2O \rightleftarrows H_3IO_6^{2-} + H_3O^+ \qquad K = 1{,}86 \cdot 10^{-10}$$

В слабощелочных растворах преобладает дигидроортопериодат-ион $H_2IO_6^{3-}$. Средние ортоиодаты щелочных металлов удается получить лишь при большом избытке щелочи или при нагревании кислых солей с пероксидом натрия:

$$2Na_3H_2IO_6 + 2Na_2O_2 \rightarrow 2Na_5IO_6 + 2H_2O + O_2\uparrow$$

Средние периодаты некоторых переходных металлов (например, Ag_5IO_6) удается выделить из раствора благодаря их очень низкой растворимости.

Все высшие кислородные кислоты галогенов проявляют окислительные свойства (рис. 15.7). Термодинамически самые сильные окислители — бромная кислота и ее соли перброматы, а самый слабый окислитель — иодная. Однако на практике разбавленные растворы хлорной и бромной кислот практически не

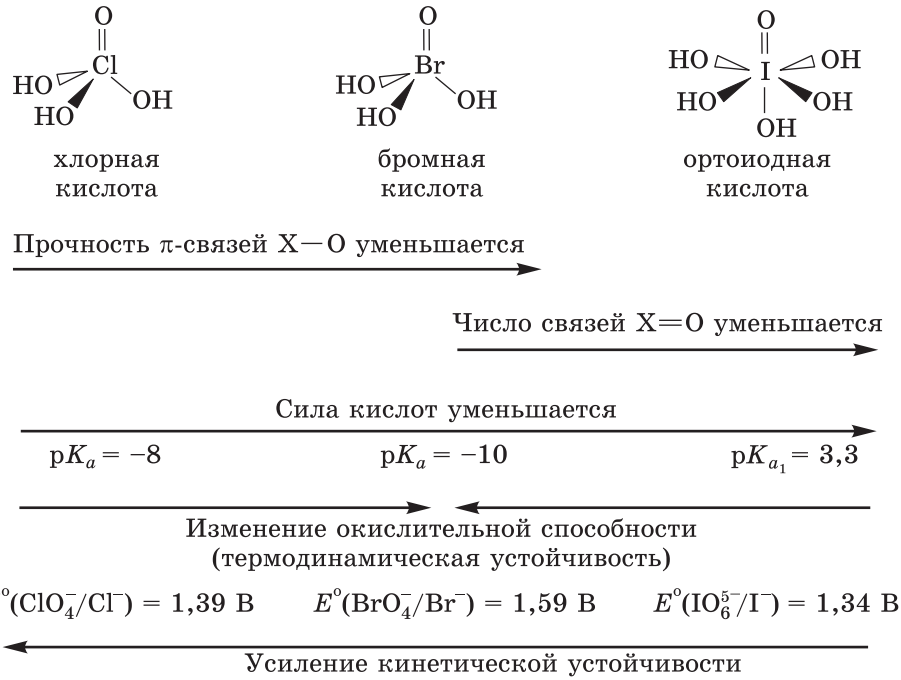


Рис. 15.7. Закономерности изменения свойств в ряду высших кислородсодержащих кислот галогенов

проявляют окислительных свойств аниона. Они реагирует с активными металлами с выделением водорода:

$$Ca + 2HClO_4 \rightarrow Ca(ClO_4)_2 + H_2\uparrow$$

В водном растворе хлорная кислота не окисляет хлориды и нитриты. С термодинамически более слабым окислителем H_5IO_6 подобные реакции мгновенно протекают в растворе:

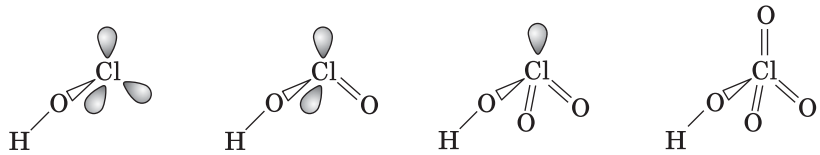
$$H_5IO_6 + 2HCl \rightarrow HIO_3 + Cl_2 + 3H_2O$$

Препаративный синтез периодатов проводят путем окисления иодидов или иодатов хлором (или бромом) в щелочной среде:

$$NaIO_3 + Cl_2 + 4NaOH \rightarrow Na_3H_2IO_6 + 2NaCl + H_2O$$

Под действием концентрированной HNO_3 образовавшаяся соль превращается в метапериодат $NaIO_4$.

В перхлорат-ионе центральный атом хлора сильно экранирован четырьмя кислородами. У хлора, элемента третьего периода, исключена возможность повышения координационного числа, а нарушение высокой тетраэдрической симметрии перхлорат-иона путем его протонирования невыгодно, так как приведет к ослаблению π-связывания. Поэтому в водных растворах ско-



	хлорноватистая кислота HClO (гипохлориты)	хлористая кислота $HClO_2$ (хлориты)	хлорноватая кислота $HClO_3$ (хлораты)	хлорная кислота $HClO_4$ (перхлораты)
pK_a	4,53	2,0	−1,2	−10
$E^o(ClO_n^-/Cl_2)$	1,63	1,63	1,47	1,39

Прочность связи O—H уменьшается
Кратность связи Cl—O увеличивается
Экранирование атома Cl усиливается
Вклад π-связи увеличивается
Сила и устойчивость кислот увеличиваются
Окислительная активность уменьшается

Рис. 15.8. Закономерности изменения свойств в ряду кислородных кислот хлора

рость электронного переноса на перхлорат-ион оказывается очень низкой, и окислительно-восстановительные реакции с участием перхлорат-иона не протекают. Больший радиус брома и понижение роли π-связывания делают тетраэдр в пербромате BrO_4^- более доступным для атаки, поэтому он кинетически менее стабилен. Еще легче электронный перенос происходит на периодате: этому способствует больший размер атома иода, его октаэдрическая геометрия и способность к протонированию. Именно поэтому в водных растворах наиболее удобны как окислители периодаты.

В отсутствие воды действуют другие механизмы электронного переноса, которые снимают кинетические барьеры. Поэтому твердый перхлорат как окислитель превосходит периодат, хотя и уступает хлорату. Перхлораты калия и аммония наряду с бертолетовой солью находят применение в пиротехнике.

Долгое время считали, что пербромaты не существуют, а их синтез провести невозможно. Впервые эти соли были получены при β-распаде радиоактивных селенатов, а лишь затем синтезированы окислением броматов фтором или фторидами ксенона в разбавленных щелочных растворах:

$$NaBrO_3 + F_2 + 2NaOH \rightarrow NaBrO_4 + 2NaF + H_2O$$

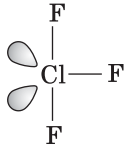
Применим знания о термодинамическом и кинетическом вкладах в окислительную активность к анализу кислородных кислот хлора (рис. 15.8). В ряду $HClO$–$HClO_4$ термодинамическая активность уменьшается, что обусловлено увеличением кратности связи Cl—O и возможностью делокализации электронной плотности. В этом же ряду изменяется и кинетическая активность; здесь следует обратить внимание на стерические затруднения (КЧ хлора увеличивается) и стабилизацию аниона при увеличении силы кислот. В этом случае оба фактора действуют согласованно и находятся в диссонансе с формальным увеличением степени окисления.

15.5. Межгалогенные соединения

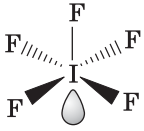
Галогены образуют друг с другом межгалогенные соединения (интергалогениды). Например, при взаимодействии иода с хлором (рис. 15.9) могут быть получены два вещества: рубиново-красный монохлорид иода ICl ($t_{пл}$ 27 °C) и оранжево-красный трихлорид ICl_3 ($t_{пл}$ 101 °C). Хлорирование иода сначала приводит к жидкой эвтектике I_2–ICl бурого цвета, затем к монохлориду. При дальнейшем пропускании хлора образуется жидкая эвтектика ICl–ICl_3, которая в избытке хлора превращается в трихлорид. При хранении это вещество разлагается на ICl и I_2, поэтому его категорически нельзя запаивать в ампулы! Подобно галогенам, интергалогениды токсичны!

Другие интергалогениды также получают прямым синтезом. Все они летучие твердые вещества молекулярного строения, некоторые димеризованы (I_2Cl_6).

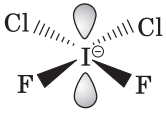
В молекулах интергалогенидов прочность связи возрастает при увеличении ее полярности и уменьшении степени окисления центрального атома.



ClF_3 (AB_3E_2)



IF_5 (AB_5E)



$IF_2Cl_2^-$ (AB_4E_2)

Фториды хлора ClF и ClF_3 используют как мощные фторирующие агенты:

$$Se + 4ClF \rightarrow SeF_4 + 2Cl_2$$

Межгалогенные соединения необратимо разлагаются водой. Сначала гидролиз протекает без изменения степени окисления,

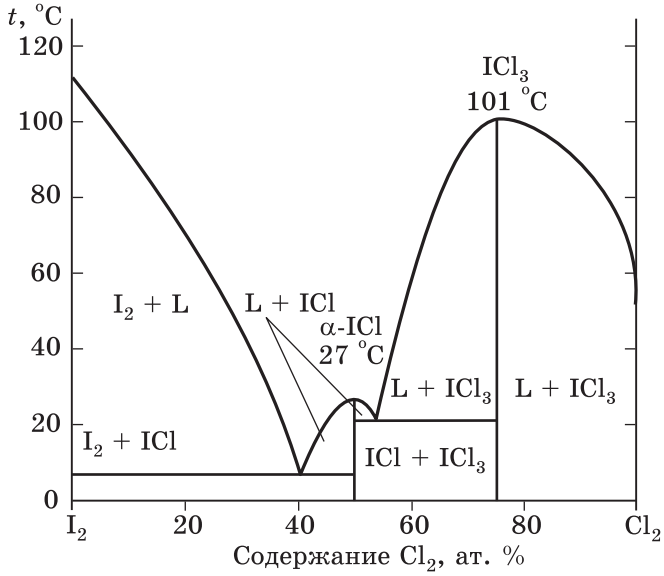


Рис. 15.9. Фазовая диаграмма системы I_2—Cl_2

но, если один из продуктов неустойчив, происходит диспропорционирование:

$$IF_7 + 6H_2O \rightarrow H_5IO_6 + 7HF$$

$$5ICl_3 + 9H_2O \rightarrow 3HIO_3 + I_2 + 15HCl$$

Чем полярнее молекула интергалогенида, тем полнее протекает гидролиз. Малополярный хлорид брома BrCl при охлаждении может быть выделен из водного раствора в виде клатрата. Гидролиз усиливается в присутствии щелочей и карбонатов:

$$IF_7 + 10NaOH \rightarrow Na_3H_2IO_6 + 7NaF + 4H_2O$$

$$3ICl_3 + 6Na_2CO_3 \rightarrow 2NaIO_3 + NaI + 9NaCl + 6CO_2\uparrow$$

Будучи кислотами Льюиса, интергалогениды способны присоединять галогенид-ионы с образованием анионных комплексов, устойчивых в растворе при высокой концентрации галогеноводородной кислоты. Так, из раствора трихлорида иода в концентрированной соляной кислоте на холоде кристаллизуются желто-оранжевые кристаллы гидрата тетрахлороиодной кислоты:

$$4H_2O + ICl_3 + HCl \rightarrow H[ICl_4] \cdot 4H_2O$$

В присутствии больших однозарядных катионов из раствора можно выделить тетрахлороиодаты, например желтые игольчатые кристаллы тетрахлороиодата калия $K[ICl_4]$, которые при плавлении разлагаются. Эту соль получают в солянокислой сре-

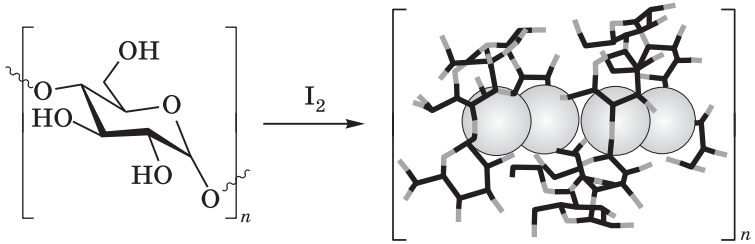


Рис. 15.10. Возникновение окраски крахмала при вхождении иода и полииодид-ионов внутрь спиралевидной молекулы амилозы

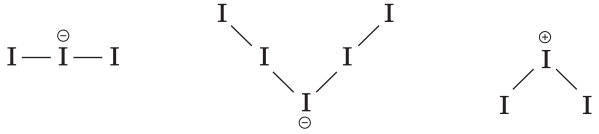
де окислением иодида калия (хлором или бертолетовой солью) и восстановлением иодата:

$$KI + 2Cl_2 + 2H_2O \rightarrow K[ICl_4] \cdot 2H_2O\downarrow$$

$$2KClO_3 + I_2 + 12HCl(\text{конц.}) \rightarrow 2K[ICl_4] \cdot 2H_2O\downarrow + 3Cl_2 + 2H_2O$$

$$KIO_3 + 6HCl(\text{конц.}) \rightarrow K[ICl_4] \cdot 2H_2O\downarrow + Cl_2 + H_2O$$

Атомы иода образуют устойчивые полииодиды, а также катионные формы:



Для получения трииодида калия в насыщенном растворе иодида калия растворяют иод. При охлаждении выделяется гидрат $KI_3 \cdot H_2O$ бурого цвета. Чем крупнее катион, тем более протяженный полииодид-ион удается закристаллизовать. Так, в присутствии ионов цезия выделяется CsI_4. Известна полииодидная цепочка из 29 атомов иода: I_{29}^{3-}, стабилизированная катионом ферроцения — $[Fe(C_5H_5)_2]_3^+I_{29}^{3-}$. В растворе существует равновесие между различными формами, которым управляет катион. Ярко-синяя окраска крахмала вызвана вхождением молекул иода и различных полииодид-ионов внутрь спиралевидных молекул амилозы (рис. 15.10).

15.6. Псевдогалогены и родственные соединения

Дициан $(CN)_2$ ($t_{пл}$ –34,4 °C, растворимость 1,05 г/100 г H_2O при 20 °C), а также неустойчивый диродан $(CNS)_2$ ($t_{пл}$ –2 °C, хорошо растворяется в воде) по некоторым свойствам напоминают галогены. Так, в реакции с щелочью дициан диспропорционирует:

$$(CN)_2 + 2KOH \rightarrow KCN + KCNO + H_2O$$

Образующийся в этой реакции цианид CN^-, как и I^-, может восстанавливать соли меди:

$$2CuSO_4 + 4KCN \xrightarrow{\text{кипячение}} 2CuCN + (CN)_2\uparrow + 2K_2SO_4$$

С ионами серебра осаждается AgCN. Цианид на воздухе постепенно окисляется, превращаясь в цианаты; с ионами переходных металлов образуются комплексы. Цианидная и роданидная группировки могут быть ковалентно связаны с галогенами (хлорциан ClCN) или другими неметаллами (цианат фосфора(+3) $P(CNO)_3$).

В свойствах галогенов и псевдогалогенов есть много различий. Псевдогалогены неустойчивы, горючи, кислоты синильная HCN ($pK_a = 9{,}3$) и циановая HOCN ($pK_a = 3{,}57$) слабые, но роданистоводородная кислота HSCN сильная ($pK_a = -1$).

Синильная кислота HCN — легколетучая ядовитая жидкость ($t_{кип}$ 25,7 °C), неограниченно растворяется в воде. Циановая кислота HOCN в свободном виде не выделена, в растворах она находится в равновесии со своим таутомером — изоциановой кислотой HNCO:

$$HO-C\equiv N \rightleftharpoons O=C=N=H$$

циановая кислота изоциановая кислота

Обе кислоты, циановая и изоциановая, при нейтрализации переходят в цианат-ион, у которого два донорных центра — кислород и азот.

$$^{\ominus}O-C\equiv N \longleftrightarrow O=C=N^{\ominus}$$

цианат изоцианат

Цианат координирует жесткие кислоты Пирсона через атом кислорода, а мягкие — через азот. Так, известен только цианат натрия и только изоцианат ртути(+2). Для некоторых металлов (серебро) возможно образование обоих солей.

Циановой и изоциановой кислотам изомерна неустойчивая фульминовая (гремучая) кислота:

$$H-\overset{\oplus}{C}=N-O^{\ominus} \longleftrightarrow H-C\equiv\overset{\oplus}{N}-O^{\ominus}$$

Эта кислота образует соли фульминаты, легко разлагающиеся со взрывом, поэтому они нашли применение в качестве инициирующих взрывчатых веществ:

$$Hg(CNO)_2 \rightarrow Hg + 2CO + N_2$$

16. ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ 18 ГРУППЫ

16.1. Общая характеристика

Элементы 18 группы называют благородными или инертными газами. Электронная конфигурация первого элемента группы (гелия) представлена единственным полностью заполненным 1*s*-подуровнем с двумя электронами. В атомах остальных инертных газов на внешнем уровне находится восемь валентных электронов, что соответствует устойчивой электронной конфигурации — октету ns^2np^6 (табл. 16.1).

Благодаря полностью завершенной конфигурации внешнего электронного слоя (у гелия и неона) или наличию октета атомы инертных газов характеризуются высокими значениями энергий ионизации и, как следствие, низкой химической активностью. В то же время величины электроотрицательности этих элементов, начиная с аргона, сопоставимы со значениями электроотрицательности неметаллов 15–17 групп. Способность атомов этих элементов вступать в химические реакции возрастает с ростом атомного радиуса вследствие ослабления притяжения валентных электронов к ядру. Энергия ионизации ксенона оказывается меньше аналогичной величины для молекулы кислорода (1180 кДж/моль), что побудило Бартлетта провести синтез $XePtF_6$ по методике, разработанной для аналогичной соли оксигенила $O_2^+[PtF_6]^-$. К настоящему времени получены лишь химические соединения тяжелых инертных газов — криптона, ксенона и радона[1].

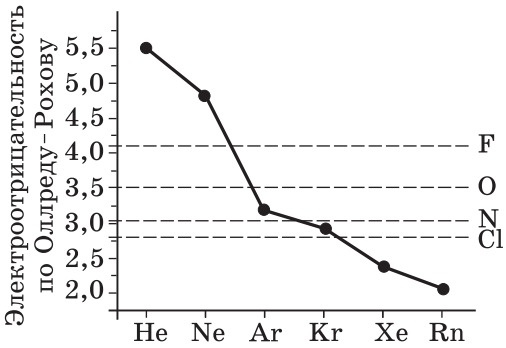


Рис. 16.1. Электроотрицательность элементов 18 группы по шкале Оллреда–Рохова

---

[1] Единственное химическое соединение аргона (HArF) получено при 30 К, оно распадается при повышении температуры.

Таблица 16.1. Свойства элементов 18 группы

Свойство	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Электронная конфигурация атома в основном состоянии	$1s^2$	$[He]2s^22p^6$	$[Ne]3s^23p^6$	$[Ar]3d^{10}4s^24p^6$	$[Kr]4d^{10}5s^25p^6$	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^6$
Атомный радиус, нм	0,122	0,160	0,192	0,198	0,218	0,22
Первый потенциал ионизации, кДж/моль	2372	2080	1520	1351	1170	1037
Энергия возбуждения $ns^2np^6 \rightarrow ns^2np^5(n+1)s^1$, кДж/моль		1601	1110	955	801	656

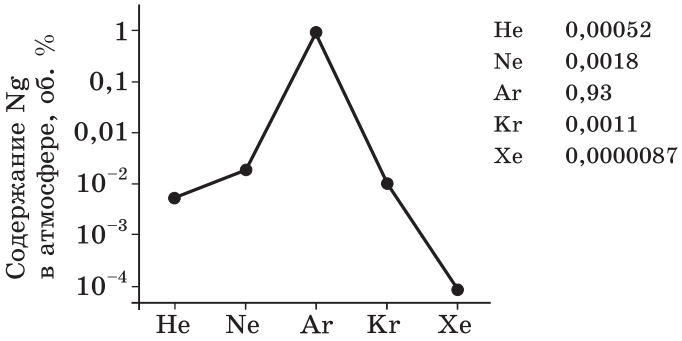


Рис. 16.2. Содержание благородных газов в атмосфере

Гелий — второй элемент после водорода по распространенности во Вселенной. На Солнце при ядерном «горении» водорода образуются значительные количества ядер гелия, поэтому содержание этого элемента во Вселенной увеличивается. Гелий образуется также при α-распаде радионуклидов. Он заполняет пустоты в радиоактивных горных породах и залежах минералов, а оттуда попадает в атмосферу. В виде примеси гелий сопутствует метану, и основным источником гелия служит природный газ.

Все инертные газы, но главным образом аргон, содержатся в воздухе (рис. 16.2), из которого их выделяют в промышленности.

Радон — радиоактивный элемент, единственный в этой группе.

16.2. Простые вещества

16.2.1. Физические свойства

Все благородные газы не имеют цвета, вкуса и запаха, у них низкие температуры плавления и кипения (табл. 16.2). Их молекулы одноатомны, между ними действуют лишь слабые лондоновские силы, которые с ростом атомного радиуса играют все более существенную роль. Кристаллы благородных газов построены из атомов, расположенных в узлах кубической плотнейшей упаковки (структурный тип меди).

При низких температурах гелий демонстрирует особый тип поведения, проявляющийся в сверхтекучести. Растворимость благородных газов в воде резко увеличивается вниз по группе. Так, если гелий — один из самых малорастворимых в воде газов, то растворимость радона при тех же условиях в несколько раз выше растворимости кислорода.

Таблица 16.2. Свойства простых веществ 18 группы

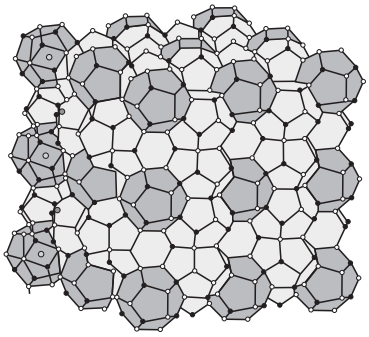
Свойство	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Энтальпия испарения $\Delta_{исп}H^{\circ}_{293}$, кДж/моль	2	10	18	36	54	86
Температура плавления $t_{пл}$, °C	–272,2[a]	–248,6	–189,4	–157,4	–111,8	–71
Температура кипения $t_{кип}$, °C	–268,9	–246,1	–185,9	–153,4	–108,2	–62
Содержание в воздухе, %	$5{,}2\cdot10^{-4}$	$1{,}8\cdot10^{-3}$	0,934	$1{,}1\cdot10^{-3}$	$8{,}7\cdot10^{-6}$	$6\cdot10^{-18}$
Растворимость в воде при 20 °C, мл/л воды	8,61	10,5	33,6	59,4	108,1	230

[a] Плавится при повышенном давлении. Гелий — единственное вещество, не существующее в твердом состоянии при $P_{атм}$.

16.2.2. Химические свойства. Фториды ксенона

Первое доказательство того, что благородные газы способны вступать в химические реакции, было получено в 1925 г., когда был обнаружен молекулярный ион HeH^+. Атомы в этом ионе соединены одинарной связью, однако из-за низкой поляризуемости ион малоустойчив и легко распадается с образованием атома гелия и протона. В 2016 г. при сжатии в алмазной наковальне смеси натрия и гелия до 113 ГПа было получено вещество Na_2He со структурой антифлюорита. Изучение его строения показало, что это электрид $Na_2^{+1}He^0(\bar{e})_2$, в котором 3*s*-электроны натрия объединяются в па́ры, расположенные в вершинах и в центре элементарной ячейки. Известны гомоядерные катионы Ng_2^{2+}, устойчивость которых уменьшается с порядковым номером элемента.

С водой и некоторыми органическими веществами (фенолами) благородные газы образуют клатраты, построенные по типу «гость–хозяин»: $8Ng\cdot46H_2O$ ($Ng = Ar - Rn$), $Ng\cdot4C_6H_5OH$ ($Ng = Xe, Rn$), $Ng\cdot3C_6H_5OH$ ($Ng = Ar, Kr$), где инертный газ выступает в роли «гостя», заключенного в кристаллическую решетку «хозяина», но не связанного с ним ковалентными связями



	Ar	Kr	Xe	Rn
p(Ng) при 0 °C, (мм рт. ст.)	98	14,5	1,15	0,4

→ Устойчивость клатрата $8Ng \cdot 46H_2O$ увеличивается

Рис. 16.3. Структура клатрата $8Ng \cdot 46H_2O$

(рис. 16.3). Клатраты получают путем совместной кристаллизации при высоком давлении; устойчивость этих соединений обеспечивает соответствие формы и размера полости в каркасной структуре «хозяина» с размером сферического атома инертного газа (т. е. необходима комплементарность «гостя» и «хозяина»). Устойчивость клатратов со льдом возрастает при увеличении размера атома инертного газа, т. е. от аргона к радону; чем ниже давление инертного газа, тем устойчивее клатрат.

Истинные химические соединения получены лишь для криптона, ксенона и радона. Н. Бартлетт получил в 1962 г. первое соединение инертного газа ксенона, которому была приписана формула $Xe[PtF_6]$. Однако спустя десятилетия Бартлетт признал, что полученное им вещество было смесью, состоящей преимущественно из $XeF[Pt_2F_{11}]$. Лучше всего изучена химия ксенона. Соединения криптона очень неустойчивы; с радиоактивным радоном эксперименты затруднены. Радон, имеющий инертную s^2-электронную пару, не образует соединений в высшей степени окисления (+8).

Взаимодействие ксенона с фтором приводит к смеси фторидов, в которой в зависимости от условий реакции преобладает ди-, тетра- или гексафторид (рис. 16.4).

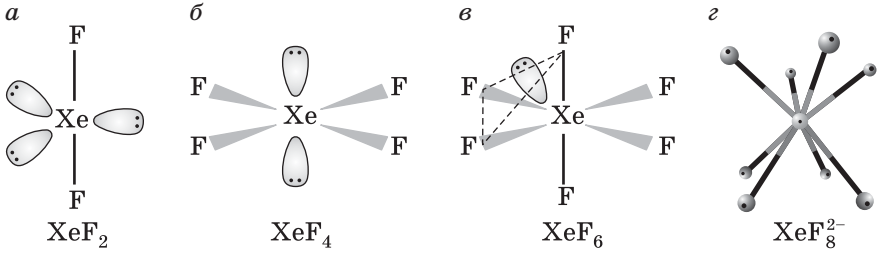


Рис. 16.4. Строение молекул XeF_2 (*а*), XeF_4 (*б*), динамическая модель молекулы XeF_6 с мигрирующей электронной парой (*в*) и ион XeF_8^{2-} (*г*)

Фториды ксенона — бесцветные летучие кристаллические легко гидролизующиеся вещества. Дифторид ксенона образует неустойчивые растворы, которые в течение нескольких часов разлагаются:

$$2XeF_2 + 2H_2O \rightarrow 2Xe + 4HF + O_2$$

Тетра- и гексафторид ксенона гораздо более чувствительны к влаге воздуха — при попадании в воду они мгновенно гидролизуются с образованием оксида XeO_3:

$$6XeF_4 + 12H_2O \rightarrow 2XeO_3 + 4Xe + 3O_2 + 24HF$$

Фториды ксенона имеют молекулярное строение. Строение их молекул может быть предсказано при помощи модели Гиллеспи: XeF_2 — линейная молекула с тремя неподеленными электронными парами, лежащими в экваториальной плоскости (по Гиллеспи тип AB_2E_3), XeF_4 — квадрат с двумя неподеленными электронными парами (AB_4E_2), XeF_6 — искаженный октаэдр с одной неподеленной парой электронов (AB_6E). Свободные молекулы XeF_6 известны лишь в расплаве, где они находятся в равновесии с тетрамерами $[XeF_6]_4$. Твердый гексафторид образует несколько полиморфных модификаций, состоящих из тетрамеров, гексамеров или имеющих полимерное строение. В одной из них фрагменты $[XeF_5]$ связаны через общие атомы фтора.

Метод МО описывает образование фторидов ксенона с позиций трехцентровых четырехэлектронных связей. Например, в образовании молекулы XeF_2 участвуют p_z-орбитали атома ксенона и двух атомов фтора (рис. 16.5). Их взаимодействие приводит к возникновению трех σ-молекулярных орбиталей — связывающей, несвязывающей и разрыхляющей, причем первые две заполнены электронами. Порядок связи оказывается равным 1, что согласуется со спектральными данными.

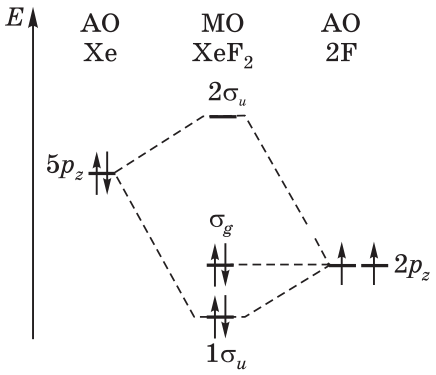


Рис. 16.5. Схема молекулярных орбиталей молекулы XeF_2

Фториды ксенона — сильные окислители. Они превращают бромaты в перброматы, иодаты в периодаты, серу в гексафторид, а соли марганца(+2) в перманганаты:

$$3XeF_2 + S \rightarrow 3Xe + SF_6$$

$$5XeF_2 + 2Mn(NO_3)_2 + 16KOH \rightarrow$$
$$\rightarrow 2KMnO_4 + 10KF + 4KNO_3 + 8H_2O + 5Xe$$

Ди- и тетрафторид ксенона способны выступать в качестве лигандов за счет неподеленных электронных пар атомов фтора, придающих молекулам свойства нуклеофила. Примером может служить взаимодействие с пентафторидом висмута (рис. 16.6):

$$XeF_2 + 2BiF_5 \longrightarrow FXe—F—Bi_2F_{10}$$

При реакции ксенона с фторидным соединением золота при высоком давлении и низкой температуре было случайно получено в 2000 г. первое соединение со связью Au—Xe: темно-красные кристаллы $[AuXe_4]^{2+}[Sb_2F_{11}^-]_2$.

В реакциях с фторид-ионами фториды ксенона проявляют льюисову кислотность. Так, гексафторид ксенона образует октафтороксенат (рис. 16.4, *г*), устойчивый до 450 °С:

$$2CsF + XeF_6 \rightarrow Cs_2[XeF_8]$$

Для криптона известны лишь соединения с фтором в степени окисления +2. Фторид KrF_2 образуется из простых веществ при температуре жидкого азота.

Кислородные соединения благородных газов известны лишь для ксенона, который образует два оксида — XeO_3 и XeO_4; оба очень неустойчивые и легко взрываются от малейшего сотрясения. Оксид XeO_3 образуется при гидролизе тетра- и гексафторидов или при действии гексафторида на оксид кремния:

$$2XeF_6 + 3SiO_2 \rightarrow 2XeO_3 + 3SiF_4$$

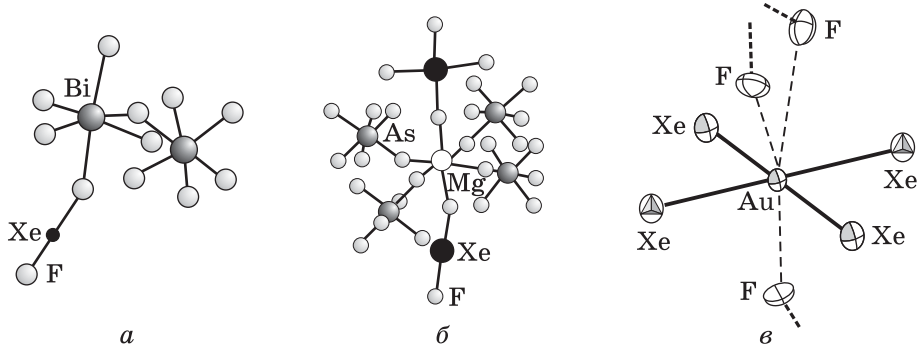


Рис. 16.6. Строение комплексов фторидов ксенона: $FXe—F—Bi_2F_{10}$ (*а*); $Mg(XeF_2)(XeF_4)(AsF_6)_4$ (*б*); $[AuXe_4]^{2+}[Sb_2F_{11}]_2^-$ (*в*)

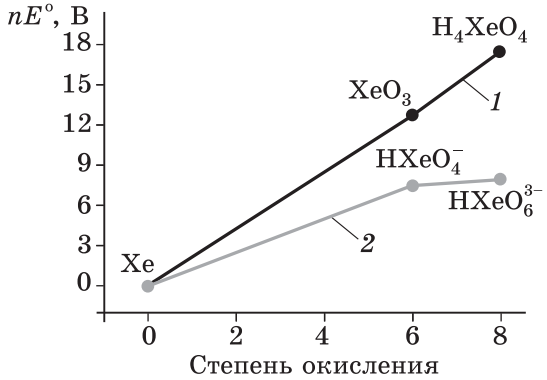


Рис. 16.7. Диаграмма Фроста для ксенона при pH 0 (*1*) и pH 14 (*2*)

Оксид XeO_3 в свободном виде представляет собой бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде. Его водные растворы не изменяют окраски индикаторов, хотя в присутствии щелочи образуются соли ксеноновой кислоты — ксенаты. Удалось выделить лишь кислые ксенаты щелочных металлов состава $MHXeO_4$, которые при добавлении избытка щелочи диспропорционируют:

$$2NaHXeO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_4XeO_6 + Xe + O_2 + 2H_2O$$

Так получают перксенаты — соли перксеноновой кислоты H_4XeO_6. Они содержат ион $[XeO_6]^{4-}$, имеющий октаэдрическую геометрию. Соли щелочных металлов в водных растворах устойчивы лишь в сильнощелочной среде, но сильно гидролизованы. Например, при pH 11–13 преобладает ион $H_3XeO_6^-$; дальнейшее уменьшение pH приводит к их восстановлению до ксенатов:

$$2H_3XeO_6^- \rightarrow 2HXeO_4^- + O_2 + 2H_2O$$

Действием на перксенаты 100%-й серной кислоты получают высший оксид ксенона XeO_4:

$$Na_4XeO_6 + 4H_2SO_4 \rightarrow 4NaHSO_4 + XeO_4 + 2H_2O$$

Это бесцветный газ, самопроизвольно взрывающийся. Чуть более устойчивы его растворы в донорных растворителях (BrF_5, HF), которые можно хранить при температуре –33 °C. Молекула XeO_4 представляет собой правильный тетраэдр. Тетраоксид ксенона и перксенаты считаются самыми сильными окислителями (рис. 16.7).

ЧАСТЬ III

ХИМИЯ ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

17. ЭЛЕМЕНТЫ ЧЕТВЕРТОЙ ГРУППЫ

17.1. Общая характеристика

В основном состоянии атомы элементов четвертой группы имеют электронную конфигурацию $(n-1)d^2ns^2$ (табл. 17.1). Элемент гафний Hf имеет полностью заполненную $4f$-оболочку, которая является внутренней. Немонотонность изменения значений энергии ионизации объясняется суммарным действием двух факторов — ростом эффективного заряда ядер и экранирующим действием $3d$- и $4f$-атомных орбиталей.

Таблица 17.1. Свойства элементов четвертой группы и соответствующих простых веществ

Свойство	Ti	Zr	Hf
Порядковый номер	22	40	72
Электронная конфигурация	$[Ar]3d^24s^2$	$[Kr]4d^25s^2$	$[Xe]4f^{14}5d^26s^2$
Атомный радиус, пм	145	160	160
Первая энергия ионизации, эВ	6,82	6,84	6,78
Вторая энергия ионизации, эВ	13,58	13,13	14,90
Четвертая энергия ионизации, эВ	43,3	34,3	33,3
Электроотрицательность по Оллреду–Рохову	1,32	1,22	1,23
Степень окисления[a]	(+2), +3, +4	(+2), (+3), 4	(+3), 4
Температура плавления, °C	1800	1857	2227
Температура кипения, °C	3330	4340	4625
Плотность, г/см^3	4,51	6,50	13,09
Стандартный электродный потенциал $E°(MO^{2+}/M^0)$, В	–0,88	–1,57	–0,17

[a] В скобках указана неустойчивая степень окисления.

Увеличение числа электронных слоев приводит к заметному росту атомных радиусов при переходе от титана к цирконию. Однако дальнейший рост атомного радиуса, связанный с заполнением в атоме гафния шестого энергетического уровня, нивелируется сжатием электронных слоев при заполнении $4f$-оболочки. Такое явление получило название *лантаноидное сжатие*. Оно приводит к тому, что атомные радиусы циркония и гафния практически совпадают, что объясняет сходство свойств соединений этих элементов и трудности их разделения.

Для всех элементов четвертой группы наиболее характерна степень окисления +4. Однако в водных растворах ионы M^{4+} неустойчивы вследствие высокой плотности заряда. Даже в бинарных соединениях с кислородом и фтором заметен ковалентный вклад. По мере роста атомного радиуса степень ионности соединений M(+4) незначительно увеличивается. Этим объясняется возрастание вниз по группе температур плавления высших оксидов, уменьшение летучести и увеличение устойчивости к гидролизу тетрагалогенидов. Склонность к проявлению низких степеней окисления +3 и +2 у титана выше, чем у циркония и гафния. Низкие степени окисления стабилизируются связями металл—металл.

Для титана типично КЧ = 6, для циркония и гафния КЧ = 7 и 8, хотя известны и более высокие координационные числа.

Из элементов четвертой группы наиболее распространен титан (0,63% масс.), встречающийся в природе в виде кислородных соединений. Промышленное значение имеют рутил TiO_2 и ильменит $FeTiO_3$. Цирконий (0,02 масс.%) и гафний (0,004 масс.%) — редкие элементы. Гафний рассеян в земной коре, он практически не образует самостоятельных минералов.

17.2. Простые вещества

17.2.1. Физические свойства

Титан, цирконий и гафний — твердые серебристо-белые металлы с гексагональной кристаллической решеткой. В чистом виде они ковкие и пластичные, однако даже небольшое содержание углерода делает их твердыми и хрупкими. Среди тугоплавких металлов титан — один из самых легких. В формировании связи в простых веществах участвуют частично заполненные d-орбитали, перекрывание которых увеличивается с ростом главного квантового числа. Этим объясняется упрочнение кристаллической решетки при движении вниз по группе.

17.2.2. Химические свойства

Титан, цирконий и гафний при комнатной температуре устойчивы к окислению благодаря образованию тонкой пленки оксида на поверхности. При нагревании на воздухе порошки металлов сгорают, разбрасывая ослепительный сноп искр — раскаленных частичек, которые помимо диоксидов содержат нитриды (ZrN) и оксонитриды (Zr_2ON_2). Реакция с галогенами приводит к тетрагалогенидам.

При взаимодействии с углем образуются карбиды, из-за чего простые вещества нельзя получить восстановлением коксом.

Устойчивость титана, циркония и гафния к кислотам возрастает вниз по группе. Несмотря на отрицательные электродные потенциалы, с разбавленными кислотами *de facto* реагирует лишь титан:

$$2Ti + 6HCl \rightarrow 2TiCl_3 + 3H_2\uparrow$$

При этом образуется фиолетовый раствор, содержащий аквакомплексы или смешанные аквагалогенидные комплексы титана(+3). Взаимодействие титана с плавиковой кислотой приводит к образованию зеленого раствора, который при стоянии на воздухе постепенно обесцвечивается. Суммарно это можно выразить уравнением:

$$Ti + 6HF + O_2 \rightarrow H_2[TiF_6] + 2H_2O$$

Концентрированная азотная кислота на холоде повышает коррозионную стойкость металлов, способствуя образованию защитной пленки; однако при нагревании титан растворяется в концентрированной азотной кислоте:

$$Ti + 4HNO_3 \rightarrow TiO_2 \cdot H_2O + 4NO_2 + H_2O$$

Для перевода в раствор циркония и гафния используют смесь азотной и плавиковой кислот. Роль плавиковой кислоты заключается как в снятии кинетических барьеров путем растворения оксидной поверхностной пленки, так и в увеличении восстановительной активности металла из-за изменения величины стандартного электродного потенциала:

$$Hf + 4HNO_3 + 8HF \rightarrow H_4[HfF_8] + 4NO_2 + 4H_2O$$

Реакция с горячим олеумом или с концентрированной серной кислотой приводит к образованию сульфатных комплексов $H_2[M(SO_4)_3]$, которые при разбавлении водой легко гидролизуются.

В отличие от других металлов четвертой группы титан растворяется в концентрированных растворах и расплавах щелочей:

$$Ti + 2NaOH + H_2O \rightarrow Na_2TiO_3 + 2H_2$$

Цирконий и гафний реагируют с расплавами щелочей лишь в присутствии окислителя.

17.2.3. Получение и применение

Для получения простых веществ используют металлотермическое восстановление галогенидов, которые, в отличие от оксидов, имеют меньшую энергию кристаллической решетки. Так, в промышленности титан получают восстановлением тетрахлорида магнием:

$$TiCl_4 + 2Mg \rightarrow Ti + 2MgCl_2$$

Исходный хлорид $TiCl_4$ образуется при восстановительном хлорировании рутила или ильменита:

$$2FeTiO_3 + 6C + 7Cl_2 \rightarrow 2TiCl_4 + 2FeCl_3 + 6CO$$

В результате магнийтермического восстановления получается спекшаяся пористая масса («титановая губка»), которую подвергают дополнительной очистке методом иодидного рафинирования (рис. 17.1). Для этого измельченную титановую губку и небольшое количество иода нагревают в вакуумированном сосуде. Образующийся иодид титана TiI_4 превращается при 350–400 °С в пар и, соприкасаясь с раскаленной до 1400 °С титановой нитью, разлагается на простые вещества. На металлической нити осаждаются крупные кристаллы титана, а иод вступает в реакцию с новыми порциями металла:

$$Ti(т) + 2I_2(г) \underset{1400\ °C}{\overset{200\ °C}{\rightleftharpoons}} TiI_4(г)$$

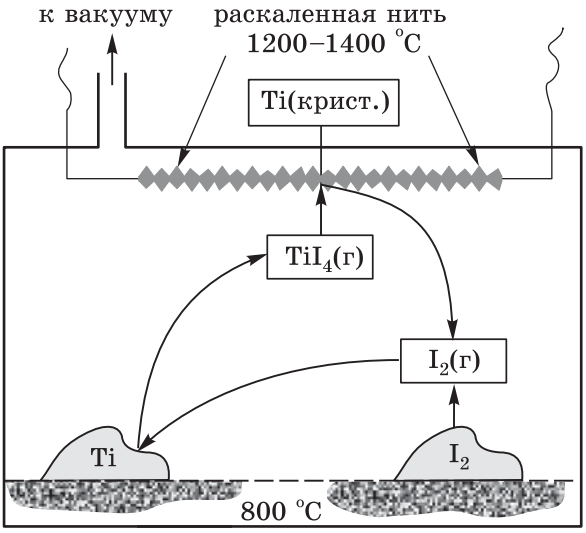


Рис. 17.1. Схема, поясняющая метод иодидного рафинирования титана

В этом процессе иод практически не расходуется, а выполняет роль переносчика металла из холодной зоны в горячую. Такие реакции называют *химическими транспортными реакциями*.

Аналогичным образом очищают цирконий и гафний. Для получения этих металлов прибегают к натрийтермическому восстановлению фторидных комплексов:

$$K_2[ZrF_6] + 4Na \rightarrow Zr + 4NaF + 2KF$$

Титан благодаря сочетанию легкости, твердости и коррозионной стойкости входит в число наиболее важных конструкционных металлов. Его используют в авиационной и космической технике, судостроении, электронике. Из-за биосовместимости и низкой токсичности изделия из титана находят применение в медицине, пищевой промышленности. Цирконий — компонент некоторых жаропрочных сплавов. Интересно, что похожие по химическим свойствам цирконий и гафний обладают разными ядерными свойствами. Так, цирконий используют в ядерной технике в качестве отражателя нейтронов, гафний — в качестве поглотителя нейтронов.

17.3. Соединения элементов четвертой группы в степени окисления +4

17.3.1. Диоксиды

Диоксиды MO_2 представляют собой белые кристаллические тугоплавкие порошки, отличающиеся химической инертностью. Это важные керамические материалы. Диоксид титана TiO_2 существует в нескольких полиморфных модификациях, из них три самые известные: рутил, анатаз и брукит. Все они встречаются в природе в виде минералов. Самая устойчивая модификация TiO_2 — рутил; брукит и анатаз переходят в нее при прокаливании. Трехмерный каркас любой модификации диоксида титана построен из октаэдров $[TiO_6]$, сочлененных общими ребрами. В моноклинном диоксиде циркония ZrO_2 (минерал бадделеит) у циркония КЧ = 7 (рис. 17.2). Известна также высокотемпературная кубическая модификация диоксида циркония со структурой флюорита (CaF_2), которая может быть стабилизирована двух- и трехзарядными объемными катионами.

Диоксиды MO_2 не растворяются в растворах кислот и щелочей. Их переводят в раствор сплавлением с щелочными (основные оксиды, щелочи, карбонаты) или кислотными (пиросульфаты,

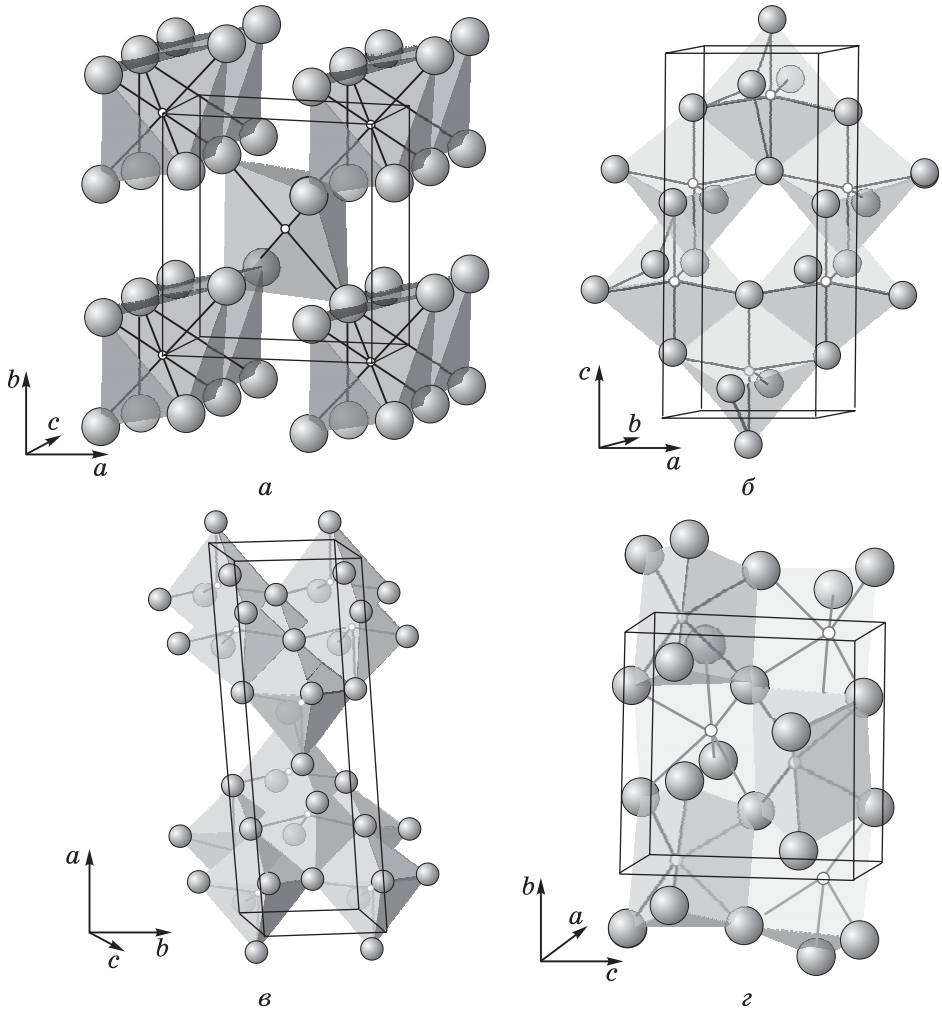


Рис. 17.2. Строение полиморфных модификаций диоксида титана и диоксида циркония: рутил (*а*), анатаз (*б*), брукит (*в*) и бадделеит (*г*)

гидрофториды) реагентами, а также путем восстановительного хлорирования:

$$ZrO_2 + 2K_2S_2O_7 \rightarrow K_2Zr(SO_4)_3 + K_2SO_4$$

$$ZrO_2 + 4C + 2Cl_2 \rightarrow ZrCl_4 + 4CO$$

Оксиды титана и циркония — важные керамические материалы.

17.3.2. Гидроксиды

Высшие гидроксиды и оксогидроксиды элементов группы титана условно называют кислотами. Они представляют собой белые кристаллические или аморфные порошки, нерастворимые в воде.

Формульная запись в виде $MO_2 \cdot xH_2O$ не отражает их химического строения, а является условной. Рассмотрим это на примере титана. Наиболее богатая водой форма $TiO_2 \cdot 2H_2O$ соответствует гидроксиду $Ti(OH)_4$, называемому α-титановой кислотой. Во всех кислородных соединениях, устойчивых в кислой среде, титан имеет октаэдрическое окружение, что соответствует полимеру из конденсированных октаэдров $[TiO_6]$ с мостиковыми гидроксилами (оксомостики, оляция). Наличие мостиковых OH-групп обусловливает высокую реакционную способность полимера в кислотно-основных реакциях: α-титановая кислота легко растворяется в кислотах, а в жестких условиях (100 °C) реагирует и с щелочами:

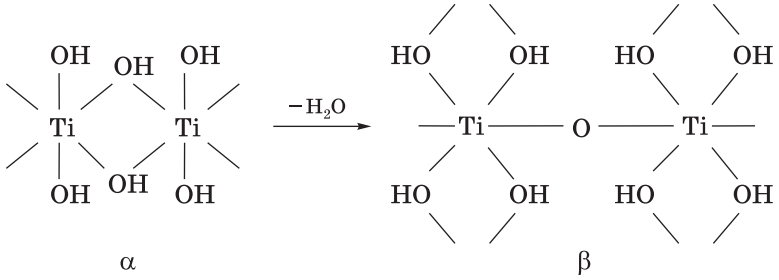
$$\alpha\text{-}TiO_2 \cdot 2H_2O + H_2SO_4 \rightarrow TiOSO_4 + 3H_2O$$

$$\alpha\text{-}TiO_2 \cdot 2H_2O + 2KOH \rightarrow K_2[Ti(OH)_6]$$

В реакции α-титановой кислоты с щелочью образуются гексагидроксокомплексы, которые могут быть выделены из растворов в виде оксогидроксотитанатов, например $[Na_2Ti_2O_4(OH)_2]$.

Спекание рутила с щелочными реагентами приводит к титанатам. Особенно устойчивы титанаты двухзарядных катионов со структурами перовскита ($CaTiO_3$), ильменита ($FeTiO_3$, $MgTiO_3$) и шпинели (Mg_2TiO_4). Титанаты щелочных металлов в водном растворе гидролизуются до титановой кислоты.

При стоянии (быстрее при нагревании) α-титановая кислота вследствие поликонденсации теряет воду, превращаясь в β-титановую кислоту. При этом мостиковые OH-группы превращаются в кислородные оксомостики. Такой процесс называют оксоляцией:



α β

$TiO_2 \cdot 2H_2O$ $TiO_2 \cdot H_2O$

β-Титановая кислота в отличие от α-формы содержит меньшее количество воды и обладает низкой реакционной способностью — не растворяется в кислотах и щелочах. При нагревании она переходит в диоксид титана.

Для получения α-титановой кислоты используют гидролиз тетрахлорида титана в охлажденном водном растворе аммиака. Осадок кислоты осаждают в кислой среде. Для перевода ее в раствор требуется сильнокислая среда (pH < 0,5). Но даже при таком низком pH не происходит полного разрушения полимера — в раство-

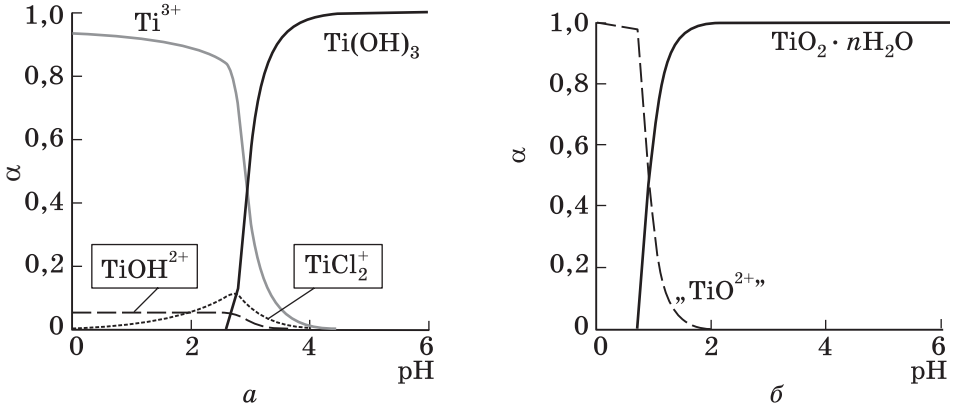
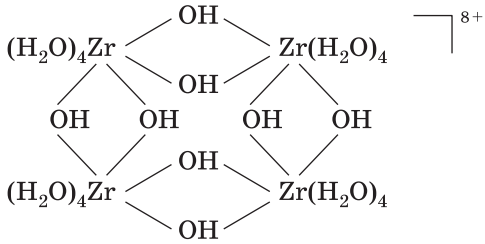


Рис. 17.3. Распределение форм титана в водных кислых растворах в зависимости от pH: 0,01 М хлорид титана(+3) (*а*) и 0,01 М сульфат титанила (*б*)

ре присутствуют полиядерные катионные оксо- и гидроксокомплексы, представляющие собой фрагменты разрушенного полимера (рис. 17.3). Формально эти соединения принято рассматривать как соли титанила TiO^{2+}, хотя концентрация таких катионов в растворе пренебрежимо мала. Сульфат титанила $TiOSO_4 \cdot H_2O$, часто используемый в лабораториях, представляет собой полимер, в котором атомы титана находятся в октаэдрическом окружении из шести атомов кислорода оксогрупп, сульфат-анионов и воды.

Гидроксиды циркония и гафния сходны с титановыми кислотами. При движении вниз по группе наблюдается некоторое усиление основных свойств, что выражается в увеличении pH осаждения и ослабления гидролиза катионных форм. Особенностью водных растворов солей циркония и гафния является склонность к образованию циклических катионных гидроксокомплексов, образующихся при растворении солей цирконила ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) в воде:



Из сильнокислых растворов выделены средние сульфаты циркония и гафния, например $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, которые имеют полимерное строение с мостиковыми сульфатными группами. В отличие от сульфатов циркония и гафния сульфат титана(+4) $Ti(SO_4)_2$, получаемый взаимодействием тетрахлорида титана и серного ангидрида, в водных растворах необратимо гидролизуется.

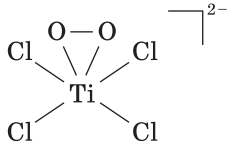
Для отделения титана от циркония проводят осаждение гидроксидов из водного раствора, на осадок действуют при нагревании салицилатом натрия в присутствии салициловой кислоты. Титановая кислота в этих условиях полностью переходит в раствор в виде комплекса.

Для титана и его аналогов характерны комплексные соединения с ионом пероксида O_2^{2-} в качестве лиганда. Например, при добавлении H_2O_2 к подкисленному раствору соли титанила появляется характерная желто-оранжевая окраска, интенсивность которой зависит от pH среды: сильнокислые растворы окрашены в оранжево-красный цвет, слабокислые и нейтральные — в желтый. Это используется для аналитического определения соединений Ti(+4). Появление окраски при добавлении пероксида водорода обусловлено образованием пероксокомплексов:

$$[TiO(H_2O)_5]^{2+} + H_2O_2 \rightleftarrows [Ti(O_2)(H_2O)_4]^{2+} + 2H_2O \quad K = 10^3 \div 10^4$$

Анионы, присутствующие в растворе, также способны входить в координационную сферу титана. Эта тенденция усиливается при концентрировании раствора. Так, в солянокислой среде образуется оранжевый раствор, содержащий тетрахлоро(η_2-пероксо)титанат-ионы октаэдрического строения:

$$TiOCl_2 + HCl + H_2O_2 \rightarrow H_2[Ti(O_2)Cl_4] + H_2O$$



При увеличении pH донорные свойства молекулы H_2O_2 возрастают, это приводит к росту числа пероксогруппировок, входящих в координационную сферу титана. В средах, близких к нейтральным, осаждается желтый осадок гидропероксида $Ti(OH)_3(OOH)$, строение которого неизвестно. В сильнощелочной среде возможно вхождение в координационную сферу титана четырех пероксогрупп:

$$H_2[Ti(O)_2(SO_4)_2] + 8KOH + 3H_2O_2 \rightarrow K_4[Ti(O_2)_4] + 8H_2O + 2K_2SO_4$$

Раствор при этом обесцвечивается. Данные о строении тетрапероксотитанатов отсутствуют.

17.3.3. Галогениды

Тетрафторид титана TiF_4 представляет собой белый порошок ($t_{пл}$ 377 °C), получаемый при фторировании титана фтором или газообразным фтороводородом. Он имеет полимерное строение

и состоит из связанных общими вершинами октаэдров $[TiF_6]$. Тетрахлорид $TiCl_4$ получают восстановительным фторированием рутила или из простых веществ; это бесцветная жидкость, кипящая при 136 °C.

Галогениды титана — ковалентные соединения, энергично взаимодействующие с водой:

$$TiCl_4 + 4H_2O \xrightarrow{0\ ^\circ C} 4HCl + TiO_2 \cdot 2H_2O$$

При пропускании смеси паров тетрахлорида титана и сероводорода через нагретую фарфоровую трубку на ее стенках оседают блестящие золотистые чешуйки дисульфида TiS_2:

$$TiCl_4 + 2H_2S \rightarrow TiS_2 + 4HCl$$

Дисульфид титана не растворяется в воде и разбавленных кислотах.

При нагревании тетрахлорида титана $TiCl_4$ в токе аммиака образуется желтый, с металлическим блеском (золотистый) порошок нитрида TiN. Нитрид титана используют при изготовлении красок и для нанесения покрытий, имитирующих золото.

Благодаря вакантным *d*-орбиталям металла и возможности повышения координационного числа тетрагалогениды титана и его аналоги выступают в роли кислот Льюиса. Этим объясняется осаждение гексафторотитанатов $M_2[TiF_6]$ при растворении TiF_4 в растворах фторидов и образование в неводных средах аддуктов с аммиаком и трихлоридом фосфора, например $TiCl_4 \cdot PCl_3$. Льюисова кислотность галогенидов возрастает от фторида к иодиду.

При растворении $TiCl_4$ в концентрированной соляной кислоте образуется желтый раствор, из которого при охлаждении в присутствии катионов щелочных металлов выделяются желтые кристаллы гексахлоротитанатов $M_2[TiCl_6]$. Лучше всего кристаллизуются соли крупных катионов. Препаративно их получают при пропускании смеси хлороводорода и паров хлорида титана над твердым хлоридом щелочного металла.

В водной среде гексахлоротитанаты гидролизуются, сначала превращаясь в анионные разнолигандные комплексы $M_2[Ti(OH)_4Cl_2]$, которые удается выделить в твердом виде. При нагревании они переходят в безводные тетрахлорооксотитанаты M_2TiOCl_4.

Тетрагалогениды циркония и гафния вследствие уменьшения ковалентности связи гидролизуются в меньшей степени, чем аналогичные соединения титана. Из водного раствора тетрахлорида циркония кристаллизуется оксохлорид $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$. Льюисова кислотность галогенидов циркония ниже, чем у галогенидов титана.

17.4. Соединения элементов группы титана в низких степенях окисления

Низшие оксиды и галогениды титана получают твердофазным синтезом. Так, при прокаливании смеси порошков рутила и титана в вакууме при 1000 °C образуется бурый порошок оксида TiO со структурой галита. Фиолетово-черный оксид Ti_2O_3 (структура корунда) получают восстановлением рутила водородом при 1000 °C. Оба вещества проявляют преимущественно основные свойства и легко окисляются.

Трихлорид титана $TiCl_3$ образуется при пропускании смеси паров тетрахлорида с водородом через раскаленную докрасна трубку. При температурах выше 500 °C реакция приводит к дихлориду титана вследствие диспропорционирования трихлорида.

Устойчивость солей и гидроксидов элементов в низких степенях окисления уменьшается вниз по группе. В водных растворах только титан удается восстановить до M(+3). Так, при действии на соли титанила цинком в кислой среде образуется красновато-фиолетовый раствор, содержащий ионы $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$:

$$2TiOSO_4 + Zn + 2H_2SO_4 \rightarrow Ti_2(SO_4)_3 + ZnSO_4 + H_2O$$

При действии на этот раствор щелочи выпадает темно-бурый осадок гидроксида $Ti(OH)_3$, который не растворяется в щелочах (проявляет основные свойства).

Для титана(+3) характерны лабильные октаэдрические комплексы ($K_3[Ti(CN)_6]$, $K_3[TiCl_6]$), в которых лиганды внутренней сферы могут частично замещаться в водных растворах на молекулы воды. Их окраска вызвана наличием одного *d*-электрона на t_{2g}-орбитали.

Соединения титана(+3) — сильные восстановители, причем восстановительная активность возрастает при увеличении pH. Так, гидроксид титана(+3) медленно вытесняет водород из воды:

$$2Ti(OH)_3 \xrightarrow{H_2O} 2TiO_2 \cdot H_2O + H_2$$

На воздухе соединения Ti(+3) легко окисляются.

Сульфат титана(+3) обесцвечивает подкисленный раствор перманганата калия:

$$5Ti_2(SO_4)_3 + 2KMnO_4 + 2H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow 10TiOSO_4 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 2H_2SO_4$$

Неустойчивые гексааква-ионы титана(+2) могут быть получены при восстановлении титана(+3) мощными восстановителями. Зеленые растворы, образующиеся при взаимодействии титана с

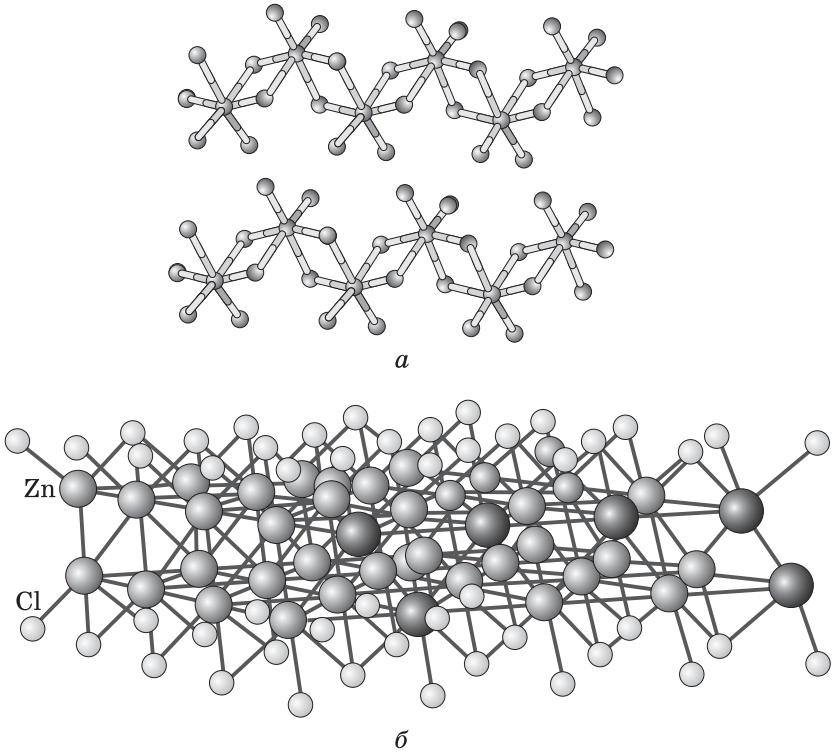


Рис. 17.4. Строение хлоридов циркония $ZrCl_4$ (*а*) и ZrCl (*б*)

плавиковой кислотой, содержат $Ti^{+2}[Ti^{+4}F_6](H_2O)_4$. Соединения титана(+2) вследствие высокой восстановительной активности разлагают воду с выделением водорода:

$$2TiCl_2 + 2HCl(р\text{-}р) \rightarrow 2TiCl_3 + H_2$$

Соединения циркония и гафния в степенях окисления ниже +4 неустойчивы и не могут быть получены в водной среде. Низшие галогениды этих элементов представляют собой кластеры (рис. 17.4) и благодаря наличию связи металл—металл их устойчивость повышается. Так, иодид циркония(+1) ZrI негигроскопичен из-за прочных связей металл—металл.

18. ЭЛЕМЕНТЫ ПЯТОЙ ГРУППЫ

18.1. Общая характеристика

Атомы ванадия V и тантала Ta в основном состоянии имеют электронную конфигурацию $(n-1)d^3ns^2$, атом ниобия Nb — $(n-1)d^4ns^1$, что объясняется близостью энергий $4d$- и $5s$-орбиталей. От ванадия к танталу электронные оболочки уплотняются, о чем свидетельствует изменение энергии ионизации и атомных радиусов. Как и у элементов четвертой группы, при переходе от $3d$- к $4d$-ряду радиус атома увеличивается, но и у $4d$-, и у $5d$-элементов он остается неизменным из-за лантаноидного сжатия (табл. 18.1). Близкие атомные и ионные радиусы ниобия и тантала обусловливают сходство их химических свойств и, как следствие, приводят к сходству геохимии и затруднениям при их разделении. Химия ниобия и тантала существенно отличается от химии ванадия.

Таблица 18.1. Свойства элементов пятой группы и соответствующих простых веществ

Свойства	V	Nb	Ta
Порядковый номер	23	41	73
Электронная конфигурация	$3d^34s^2$	$4d^45s^1$	$4f^{14}5d^36s^2$
Атомный радиус, пм	134	147	147
Первая энергия ионизации, эВ	6,75	6,76	7,55
Вторая энергия ионизации, эВ	14,71	14,30	16,20
Пятая энергия ионизации, эВ	63,30	50,50	45,00
Электроотрицательность по Оллреду–Рохову	1,45	1,23	1,33
Степень окисления[a]	(2), 3, 4, 5	(2), (3), (4), 5	(3), (4), 5
Температура плавления, °C	1920	2470	2996
Температура кипения, °C	3400	4760	5500
Плотность, г/см^3	6,11	8,57	16,65
Стандартный электродный потенциал $E°(M^{5+}/M^0)$, В	–0,25	–0,65	–0,81

[a] В скобках указана неустойчивая степень окисления.

В соединениях для ванадия характерно КЧ = 6, а в щелочных средах КЧ = 4. Атомы ниобия и тантала, имеющие бóльшие радиусы, предпочитают высокие координационные числа, вплоть до КЧ = 9.

У ванадия в кислородных соединениях наиболее устойчивы высокие степени окисления: +4 в кислотной, +5 в нейтральной и щелочной средах. Для ниобия и тантала, как и для других 4*d*- и 5*d*-элементов 3–7 групп, наиболее устойчива высшая степень окисления. Более низкие степени окисления у аналогов ванадия стабилизированы в кластерных соединениях со связью металл—металл. Так, в водных растворах существуют катионные кластеры $[M_6X_{12}]^{n+}$, где M = Nb, Ta; X — галоген; n = 2, 3, 4, не находящие аналогов среди соединений ванадия.

С увеличением степени окисления элемента возрастает доля ковалентности связи, что приводит к постепенной смене основных свойств на амфотерные и кислотные. Так, оксид VO имеет основные свойства, а высший оксид V_2O_5 проявляет преимущественно кислотные свойства.

При уменьшении степени окисления элемента возрастает и восстановительная способность. Соединения ванадия(+2) — сильные восстановители: ионы V^{2+} способны вытеснять водород из воды, восстанавливать молекулярный азот до аммиака. Можно было бы ожидать у соединений ниобия(+2) и тантала(+2) еще более сильных восстановительных свойств, однако этого не наблюдается из-за стабилизации данной степени окисления в кластерах. Окислительные свойства элемента в высшей степени окисления ослабевают от ванадия к ниобию и танталу. Так, ванадий может быть восстановлен водородом в момент выделения до степени окисления +2, ниобий — до степени окисления +3, соединения тантала в реакцию практически не вступают.

Вниз по группе в соединениях этих элементов увеличивается также степень ионности связи, о чем свидетельствует повышение температур плавления высших оксидов и усиление основных свойств гидроксидов, уменьшение способности высших фторидов к гидролизу.

Как и элементы четвертой группы, ванадий, ниобий и тантал в высшей степени окисления являются жесткими кислотами и способны к образованию комплексов преимущественно с жесткими O- и F-донорными лигандами. Известен ряд комплексов M(+5), в частности, фторидные. Склонность к комплексообразованию в водных растворах повышается с ростом заряда катиона ванадия, т. е. в ряду VO_2^+–VO^{2+}–V^{3+}.

Ванадий — распространенный, но рассеянный элемент. Его редкие собственные минералы ванадинит $Pb_5(VO_4)_3Cl$ и карнотит

$K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$ не образуют мощных месторождений. Соединения ванадия присутствуют как примесь в бокситах, титаномагнетитах, бурых железняках, в свинцовых и полиметаллических сульфидных рудах.

Количество ниобия и тантала в земной коре сопоставимо с содержанием азота, но, подобно ванадию, они также рассеянны.

18.2. Простые вещества

18.2.1. Физические свойства

Металлы пятой группы по цвету напоминают сталь, но превосходят ее по твердости. Это тугоплавкие вещества со структурой α-железа; температура плавления и твердость металлов возрастают вниз по группе, что объясняется усилением *d*–*d*-перекрывания с увеличением размера орбиталей. Отполированные и отшлифованные поверхности этих металлов не теряют блеск на воздухе. Ниобий и тантал способны обратимо поглощать большие объемы водорода, отдавая его полностью лишь при плавлении.

18.2.2. Химические свойства

Компактные металлы устойчивы к действию кислорода, но их высокодисперсные порошки при нагревании самораскаляются и энергично сгорают в кислороде, превращаясь в высшие оксиды. При нагревании они взаимодействуют также с галогенами, серой, азотом, а в электропечи — с углеродом и кремнием:

$$2Ta + 5Cl_2 \rightarrow 2TaCl_5$$

$$V + 2Cl_2 \rightarrow VCl_4$$

$$V + I_2 \rightarrow VI_2$$

Несмотря на отрицательные значения электродных потенциалов пар M^{n+}/M^0, вода, водные растворы щелочей, соляная и разбавленная серная кислоты на металлы пятой группы не действуют. Концентрированная серная и плавиковая кислоты при нагревании, азотная кислота и царская водка на холоде растворяют ванадий, образуя окрашенные растворы:

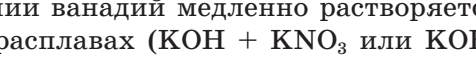
$$2V + 12HF \rightarrow 2H_3[VF_6] + 3H_2\uparrow$$

$$V + 3H_2SO_4(\text{конц.}) \rightarrow VOSO_4 + 2SO_2 + 3H_2O$$

Ниобий и особенно тантал с трудом растворяются даже в кислотах-окислителях, но разрушаются в смеси плавиковой и азотной кислот:

$$3Nb + 5HNO_3 + 21HF \rightarrow 3H_2[NbF_7] + 5NO + 10H_2O$$

Однако в контакте с платиной благодаря образованию гальванической пары и снятию кинетических затруднений тантал растворяется в плавиковой кислоте очень энергично с выделением водорода:



$$2Ta/Pt + 14HF \rightarrow 2H_2[TaF_7] + 5H_2$$

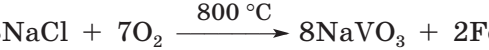
В реакциях с кислотами реакционная способность металлов пятой группы в значительной степени зависит от содержания примесей: чем чище металл, тем он более инертен.

При нагревании ванадий медленно растворяется в окислительных щелочных расплавах ($KOH + KNO_3$ или $KOH + KClO_3$), превращаясь в ванадаты. Ниобий и тантал более устойчивы к действию щелочей, чем ванадий.

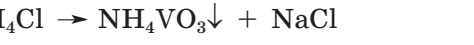
Можно утверждать, что активность металлов вниз по группе уменьшается.

18.2.3. Получение

Сырьем для получения ванадия в нашей стране служат титаномагнетиты и доменные шлаки, где ванадий в основном находится в виде кульсонита FeV_2O_4, а также отходы титанового производства. Магнетитовый и ильменитовый концентраты содержат не более 1% ванадия в пересчете на V_2O_5. Доменный шлак смешивают с поваренной солью и прокаливают на воздухе для превращения всех форм ванадия в ванадат $NaVO_3$, который по обменной реакции переводят в ванадат аммония:



$$4FeV_2O_4 + 8NaCl + 7O_2 \xrightarrow{800\ ^\circ C} 8NaVO_3 + 2Fe_2O_3 + 4Cl_2\uparrow$$



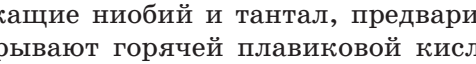
$$NaVO_3 + NH_4Cl \rightarrow NH_4VO_3\downarrow + NaCl$$

Прокаливанием ванадата аммония на воздухе получают высший оксид, его восстанавливают кальцием:

$$V_2O_5 + 5Ca \rightarrow 2V + 5CaO$$

Выделенный металл очищают методом электролитического рафинирования или иодидным методом.

Руды, содержащие ниобий и тантал, предварительно обогащают, а затем вскрывают горячей плавиковой кислотой:



$$4FeNb_2O_6 + 64HF + O_2 \rightarrow 4H_3[FeF_6] + 8H_2[NbOF_5] + 18H_2O$$

$$4FeTa_2O_6 + 80HF + O_2 \rightarrow 4H_3[FeF_6] + 8H_2[TaF_7] + 26H_2O$$

Наиболее трудоемкая технологическая стадия — разделение комплексных фторидов ниобия и тантала, так как у них очень

близкие химические свойства. Классический способ разделения этих элементов основан на различном поведении в растворе фторидных комплексов ниобия и тантала. После вкрытия руды при кипячении фторидного раствора гептафторониобат гидролизуется, превращаясь в оксофторидный комплекс. При добавлении гидрофторида калия оксофторониобат $K_2[NbOF_5]$ остается в растворе, а гептафторотанталат калия $K_2[TaF_7]$ выпадает в осадок.

Металлические ниобий и тантал получают металлотермическим восстановлением комплексных фторидов или оксидов:

$$K_2[TaF_7] + 5Na \rightarrow 2KF + 5NaF + Ta$$

$$3Nb_2O_5 + 10Al \rightarrow 6Nb + 5Al_2O_3$$

Далее металлы очищают методом зонной плавки.

Около 85% всего производимого ванадия идет на производство легированных сталей, в том числе броневой стали, обладающей высокой твердостью, пластичностью и вязкостью. Оксид ванадия(+5) используется в химических источниках тока и как катализатор.

Ниобий входит в состав сверхпрочных и упругих сплавов, катодных материалов, супермагнитов. Значительные количества тантала идут на изготовление оксидных конденсаторов, коррозионно стойкой аппаратуры, хирургических инструментов и имплантатов.

18.3. Соединения элементов пятой группы в высшей степени окисления

Оранжево-желтый порошок высшего оксида ванадия V_2O_5 плавится при 674 °C, превращаясь в темную жидкость, застывающую при охлаждении в блестящие красные ромбические иглы. В основе структуры этого вещества лежат искаженные квадратные пирамиды $[VO_5]$, соединенные ребрами в зигзагообразные цепи, расположенные параллельно друг другу (рис. 18.1).

Оксид V_2O_5 малорастворим в воде, значительно лучше растворяется в этаноле. Он проявляет амфотерность, вступая в реакцию с растворами кислот и щелочей:

$$V_2O_5 + 6KOH \rightarrow 2K_3VO_4 + 3H_2O$$

$$V_2O_5 + 2HNO_3 \rightarrow 2VO_2NO_3 + H_2O$$

Оксид ванадия(+5) проявляет слабые окислительные свойства и в водных растворах восстанавливается горячей соляной кислотой:

$$V_2O_5 + 6HCl \rightarrow 2VOCl_2 + Cl_2 + 3H_2O$$

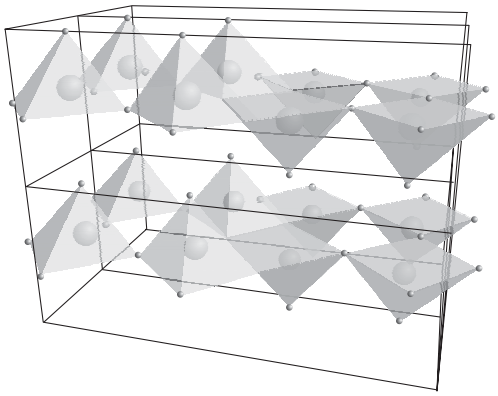


Рис. 18.1. Строение оксида ванадия(+5)

При пропускании сухого хлороводорода над нагретым оксидом ванадия восстановления не происходит:

$$V_2O_5 + 6HCl(г) \rightarrow 2VOCl_3 + 3H_2O$$

Оксохлорид $VOCl_3$ имеет молекулярное строение и в обычных условиях представляет собой желтую жидкость ($t_{кип}$ 127 °C). Препаративно его получают хлорированием смеси V_2O_5 с углем или взаимодействием свежеприготовленного оксида ванадия(+5) с тионилхлоридом:

$$V_2O_5 + 3SOCl_2 \rightarrow 2VOCl_3 + 3SO_2$$

В воде $VOCl_3$ необратимо гидролизуется:

$$VOCl_3 + 2H_2O \rightarrow HVO_3 + 3HCl$$

В концентрированной соляной кислоте оксохлорид $VOCl_3$ растворяется с образованием тетрахлорооксованадатов $[VOCl_4]^-$, имеющих пирамидальную геометрию (рис. 18.2).

Еще один оксохлорид VO_2Cl может быть получен по реакции:

$$2VOCl_3 + Cl_2O \rightarrow 2VO_2Cl + 3Cl_2$$

В лаборатории высший оксид ванадия V_2O_5 получают разложением на воздухе метаванадата аммония:

$$2NH_4VO_3 \xrightarrow{200\ °C} V_2O_5 + 2NH_3\uparrow + H_2O$$

При проведении реакции в закрытом тигле выделяющийся аммиак частично восстанавливает ванадиевый ангидрид в поверхностном слое. Аналогичные процессы протекают и при прокаливании V_2O_5 в вакууме или инертной атмосфере:

$$3V_2O_5 \xrightarrow{t} V_6O_{13} + O_2$$

$$2V_6O_{13} \xrightarrow{t} 12VO_2 + O_2$$

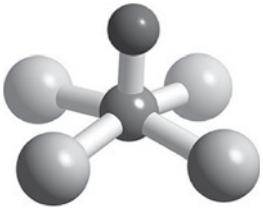


Рис. 18.2. Строение аниона $[VOCl_4]^-$

Восстановление V_2O_5 водородом приводит к оксиду ванадия(+3):

$$V_2O_5 + 2H_2 \rightarrow V_2O_3 + 2H_2O$$

В водных растворах в зависимости от pH присутствуют различные оксоанионы ванадия(+5). В сильнощелочной среде оксид ванадия(+5) образует ортованадаты, содержащие тетраэдрические ионы VO_4^{3-}, похожие на ортофосфаты. При постепенном уменьшении pH ортованадат-ионы протонируются и конденсируются с образованием линейных ($V_2O_7^{4-}$) и циклических ($V_3O_9^{3-}$, $V_4O_{12}^{4-}$, $V_5O_{15}^{5-}$) форм, аналогичных метафосфатам:

$$VO_4^{3-} + H_2O \rightleftarrows HVO_4^{2-} + OH^-$$

$$2HVO_4^{2-} \rightleftarrows V_2O_7^{4-} + H_2O$$

$$3V_2O_7^{4-} + 6H^+ \rightleftarrows 2V_3O_9^{3-} + 3H_2O$$

В щелочных растворах ванадий находится в тетраэдрическом окружении подобно атому фосфора. При дальнейшем понижении pH происходит структурная перестройка и устойчивыми оказываются формы с КЧ = 6. К изменению координационного числа ванадия приводят процессы конденсации с образованием жестко связанных полиядерных форм. Благодаря π-перекрыванию *p*-орбиталей кислорода и *d*-орбиталей ванадия происходит активация связей O—H, завершающаяся полным депротонированием мостиковых OH-групп и образованием полиоксоанионов. Среди них преобладает декаванадат $V_{10}O_{28}^{6-}$, устойчивый в широком диапазоне pH — от 2 до 8:

$$10V_3O_9^{3-} + 16H^+ \rightarrow 3V_{10}O_{28}^{6-} + 6H_2O$$

Строение этого аниона, который придает раствору оранжевый цвет, может быть представлено комбинацией 10 октаэдров [VO_6], соединенных общими ребрами (рис. 18.3). В зависимости от pH возможно протонирование одного или двух концевых атомов кислорода этого полиоксоаниона с образованием OH-групп:

$$V_{10}O_{28}^{6-} + H^+ \rightarrow HV_{10}O_{28}^{5-}$$

$$HV_{10}O_{28}^{5-} + H^+ \rightarrow H_2V_{10}O_{28}^{4-}$$

По мере увеличения числа таких групп устойчивость этих частиц и их заряд уменьшаются: отдельные декаванадат-ионы начинают взаимодействовать между собой, образуя ленты из связанных общими ребрами октаэдров [VO_6], что и приводит к выпадению осадка гидроксида, иногда условно записываемого в виде HVO_3 и называемого ванадиевой кислотой:

$$H_2V_{10}O_{28}^{4-} + 4H^+ \rightarrow 5V_2O_5 \cdot 0{,}6H_2O\ (HVO_3)$$

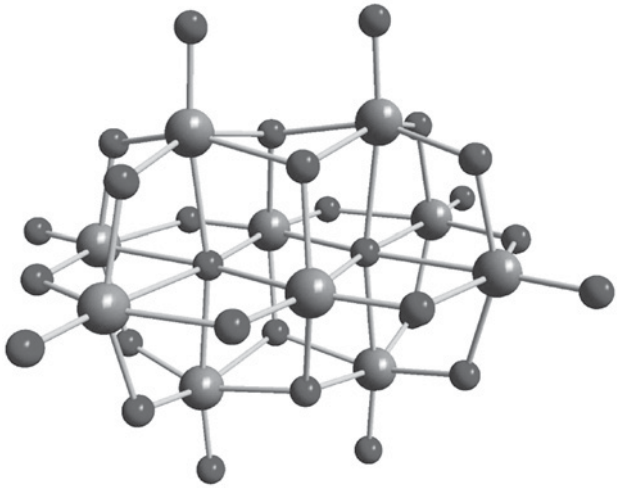


Рис. 18.3. Строение декаванадат-аниона $V_{10}O_{28}^{6-}$

В сильнокислой среде полимерный гидроксид разрушается с переходом в раствор моноядерных катионов диоксованадия VO_2^+, также называемых ионами ванадина:

$$5V_2O_5 \cdot 0{,}6H_2O + 10H^+ \rightarrow 10VO_2^+ + 8H_2O$$

Желтые растворы, содержащие ионы $[\textit{цис}\text{-}VO_2(H_2O)_4]^+$, устойчивы, но при попытке выделения твердых солей разлагаются с образованием осадка ванадиевой кислоты. В среде концентрированных серной и хлорной кислот ионы диоксованадия конденсируются и раствор приобретает темно-красный цвет:

$$2[VO_2(H_2O)_4]^+ + 2H^+ \rightarrow [V_2O_3(H_2O)_8]^{4+} + H_2O$$

Безводный нитрат диоксованадия(+5) получают окислением металлического ванадия диоксидом азота в ацетонитриле:

$$V + 2N_2O_4 \rightarrow VO_2NO_3 + 3NO$$

Продукт реакции — кирпично-красный порошок, разлагается водой.

Таким образом, при медленном подкислении раствора ортованадата окраска постепенно изменяется от бесцветной (ортованадат, метаванадаты) до оранжевой (декаванадат и другие изополианионы), оранжево-красной (коллоидный раствор гидратированного V_2O_5) и, наконец, желтой и красной, характерной для катионных оксоформ ванадия(+5). В сильнощелочной среде преобладает ортоформа ванадата VO_4^{3-}, в щелочных растворах — продукты ее частичного протонирования и конденсации (метаформы), в слабощелочной, нейтральной и кислотной средах устойчивы изополиванадаты, которые при дальнейшем подкислении переходят че-

рез область нейтральных форм (ванадиевая кислота) в катионные оксоформы (соли ванадина).

Сходная картина наблюдается в случае любого гидроксида переходного металла, но здесь она усложнена образованием изополианионов. С учетом всех описанных превращений в растворах ванадия амфотерность его гидроксида можно рассматривать как способность образовывать в водном растворе как катионные, так и анионные формы, а о преобладании кислотных или основных свойств можно судить по интервалу pH, в котором существует нейтральная форма. Чем сильнее смещен этот интервал в щелочную область, т. е. чем шире область катионных форм, тем основнее оказывается гидроксид (рис. 18.4).

Ванадаты, образующиеся при твердофазном сплавлении V_2O_5 с гидроксидом или карбонатом металла, например KVO_3, CaV_2O_6, содержат в своем составе цепи из связанных общими вершинами тетраэдров или квадратных пирамид.

При добавлении пероксида водорода к раствору соли ванадина в сильнокислой среде возникает интенсивно-красное окрашивание, вызванное катионом пероксованадина $[VO(O—O)(H_2O)_3]^+$, который обычно записывают сокращенно VO_3^+:

$$VO_2NO_3 + H_2O_2 \rightarrow VO_3NO_3 + H_2O$$

При pH 3–9 преобладают ионы диперокcомоноакваванадата $[VO(O—O)_2(H_2O)]^-$, придающие раствору желтый цвет:

$$KVO_3 + 2H_2O_2 \rightarrow KH_2VO_6 + H_2O$$

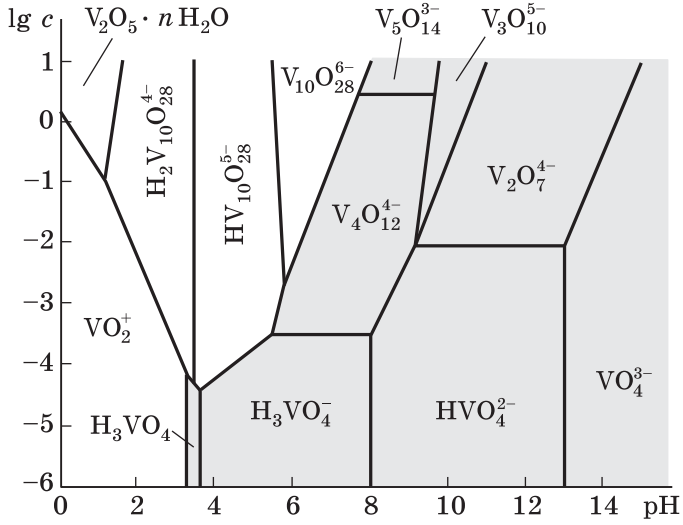


Рис. 18.4. Диаграмма состояния ванадия(+5) в водных растворах (заливкой выделены формы с КЧ = 4)

В щелочной среде возможно вхождение в координационную сферу ванадия еще двух пероксогрупп, что приводит к последовательному изменению окраски с желтой на зеленую и темно-синюю. Темно-синий раствор содержит тетрапероксованадат-ионы $[V(O—O)_4]^{3-}$, которые присутствуют в составе тетрапероксованадата калия K_3VO_8. При нагревании K_3VO_8 разлагается со взрывом. Препаративно K_3VO_8 получают добавлением концентрированного раствора ортованадата к 30%-му пероксиду водорода:

$$K_3VO_4 + 4H_2O_2 \rightarrow K_3VO_8 + 4H_2O$$

Из высших галогенидов ванадия известен лишь фторид VF_5, который можно получить из простых веществ. Пентафторид ванадия — это бесцветная жидкость с температурой плавления чуть ниже комнатной (20 °C). В газообразном состоянии он состоит из тригонально-бипирамидальных молекул, а в кристаллах — из октаэдров $[VF_6]$, связанных в бесконечные цепи общими вершинами.

Высшие хлориды и бромиды ниобия и тантала обычно получают из простых веществ или восстановительным галогенированием:

$$Nb_2O_5 + 5C + 5Cl_2 \rightarrow 2NbCl_5 + 5CO$$

Для перевода их в иодиды используют реакции обмена:

$$3TaCl_5 + 5BI_3 \rightarrow 3TaI_5 + 5BCl_3$$

Высшие галогениды ниобия и тантала — твердые вещества, легко гидролизующиеся в воде и в растворах щелочей:

$$2NbCl_5 + 6H_2O \rightarrow Nb_2O_5 \cdot H_2O + 10HCl$$

$$VF_5 + 6NaOH \rightarrow NaVO_3 + 5NaF + 3H_2O$$

Наличие вакантных *d*-орбиталей и координационная ненасыщенность центрального атома обуславливает их льюисову кислотность, проявляющуюся в реакциях с донорами электронной пары:

$$VF_5 + KF \rightarrow K[VF_6]$$

$$NbF_5 + BrF_3 \rightarrow [BrF_2][NbF_6]$$

$$TaF_5 + 3KF \rightarrow K_3[TaF_8]$$

При пропускании воздуха над нагретым пентахлоридом ниобия образуется оксохлорид $NbOCl_3$:

$$2NbCl_5 + O_2 \rightarrow 2NbOCl_3 + 2Cl_2$$

Вещество кристаллизуется из эфира в виде белых шелковистых игл, которые необратимо разлагаются водой:

$$2NbOCl_3 + 4H_2O \rightarrow Nb_2O_5 \cdot H_2O + 6HCl$$

Полученный при гидролизе белый аморфный осадок — это гидратированный оксид ниобия, который может растворяться как

в кислотах, так и в щелочах, т. е. подобно «ванадиевой кислоте» проявляет амфотерные свойства. При постепенном обезвоживании гидратированного оксида ниобия происходит внезапное сильное разогревание, связанное с кристаллизацией Nb_2O_5. Благодаря высокой энергии кристаллической решетки Nb_2O_5, в отличие от гидратированной формы, устойчив к действию растворов кислот и щелочей. Сплавлением оксида ниобия(+5) с щелочами или карбонатами получают ниобаты, например $KNbO_3$ со структурой перовскита. Дальнейшее нагревание до 1300 °C с избытком щелочного реагента приводит к ортоформе, содержащей тетраэдрические анионы:

$$KNbO_3 + K_2CO_3 \rightarrow K_3NbO_4 + CO_2$$

Аномально низкое для ниобия координационное число в ортониобате обусловлено большим избытком щелочи. При обработке водой ниобаты переходят в раствор, в зависимости от pH образуя различные оксо- и гидроксоанионы:

$$NbO_4^{3-} + 2H_2O \rightarrow [NbO_2(OH)_4]^{3-}$$

В сильнощелочных растворах преобладают октаэдрические ионы $[NbO_2(OH)_4]^{3-}$, которые при понижении кислотности среды объединяются в шестиядерные изополианионы $[Nb_6O_{19}]^{8-}$, состоящие из шести октаэдров MO_6, сочлененных общими ребрами в единый октаэдр (рис. 18.5):

$$6[NbO_2(OH)_4]^{3-} + 10H^+ \rightarrow Nb_6O_{19}^{8-} + 17H_2O$$

Они способны сохранять устойчивость, присоединяя от одного до трех протонов; последующее подкисление до pH 5 приводит к осаждению гидратированного оксида. По сравнению с ванада-

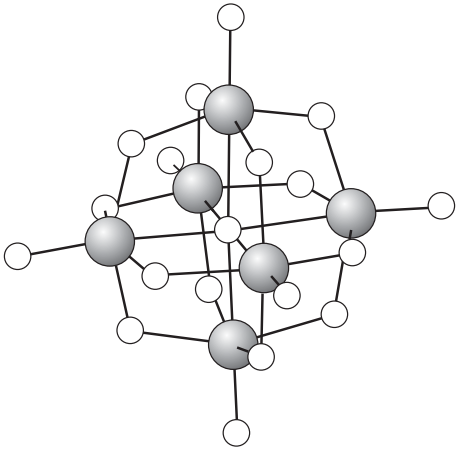


Рис. 18.5. Строение $[M_6O_{19}]^{8-}$ (M = Nb, Ta)

тами осаждение нейтральной формы происходит в менее кислой среде, что свидетельствует об усилении основности гидроксидов металлов вниз по группе. При прокаливании изополиниобаты и танталаты переходят в метаформу:

$$K_8Nb_6O_{19} \cdot 12H_2O \rightarrow 6KNbO_3 + 2KOH + 11H_2O$$

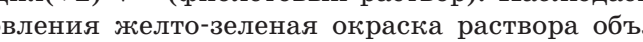
Тантал образует аналогичные соединения.

18.4. Соединения ванадия в низких степенях окисления

Восстановление раствора ванадата цинком или амальгамой натрия в кислотной среде приводит к последовательному изменению окраски. Бесцветный вначале раствор при подкислении становится желтым из-за образования ионов диоксованадия, затем окраска изменяется последовательно на желто-зеленую, синюю, сине-зеленую и, наконец, фиолетовую. Окраска соответствует ступенчатому восстановлению диоксованадия VO_2^+ с образованием оксованадия(+4) VO^{2+} (синий раствор), ванадия(+3) V^{3+} (зеленый раствор) и ванадия(+2) V^{2+} (фиолетовый раствор). Наблюдаемая в начале восстановления желто-зеленая окраска раствора объясняется оптическим смешением цветов двух форм — диоксованадия и оксованадия. Поэтому при восстановлении растворов ванадата перпаративно получают лишь соли ванадия(+2):

$$NaVO_3 + 3Na/Hg + 6HCl \rightarrow VCl_2 + 4NaCl + 3Hg + 3H_2O$$

В лаборатории синтез хлорида ванадия(+3) проводят кипячением смеси оксида ванадия(+5) с ванадием в концентрированной соляной кислоте:



$$3V_2O_5 + 4V + 30HCl \rightarrow 10VCl_3 + 15H_2O$$

Получение солей оксованадия(+4) осуществляют, добавляя к подкисленному раствору ванадата этанол, щавелевую кислоту, амальгаму висмута, сульфат железа(+2), стехиометрическое количество соли гидразина или пропуская через него сернистый газ или сероводород:

$$4NaVO_3 + N_2H_4 + 6H_2SO_4 \rightarrow 4VOSO_4 + N_2 + 2Na_2SO_4 + 8H_2O$$

Оксид ванадия(+4) VO_2 — вещество темно-синего или почти черного цвета, в структуре которого атомы ванадия, находящиеся в искаженных октаэдрах $[VO_6]$, попарно взаимодействуют с образованием связи V—V (0,265 нм). Это вещество препаративно получают нагреванием смеси высшего оксида с щавелевой кислотой:

$$V_2O_5 + H_2C_2O_4 \rightarrow 2VO_2 + 2CO_2 + H_2O$$

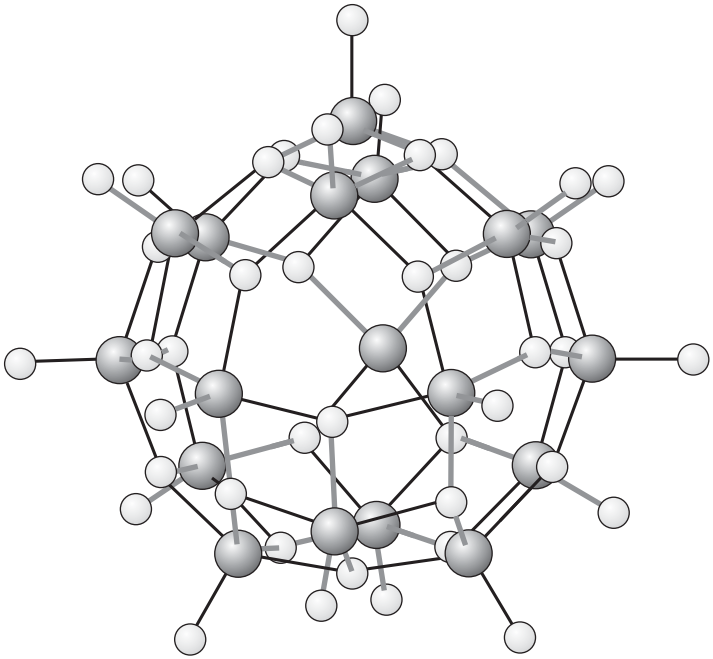


Рис. 18.6. Строение полиядерного оксоаниона $V_{18}O_{42}^{12-}$

Для диоксида ванадия характерны амфотерные свойства. Взаимодействие V_2O_5 с кислотами приводит к раствору солей диоксованадия(+4) (ванадила), например $VOSO_4$ (сульфат ванадила или оксованадия(+4)). Синюю окраску этим солям придают ионы $[VO(H_2O)_5]^{2+}$, в которых присутствует двойная связь V═O. Твердофазным сплавлением диоксида ванадия с щелочами или карбонатами получают ванадаты разного состава (например, CaV_3O_7, CaV_4O_9, $CaVO_3$, CaV_2O_5), в структуре которых квадратные пирамиды $[VO_5]$ или октаэдры соединены в слои либо каркасы. При взаимодействии с водными растворами щелочей образуются желто-коричневые растворы изополиванадатов(+4), в которых содержатся полиядерные оксоанионы $V_{18}O_{42}^{12-}$, образованные квадратными пирамидами $[VO_5]$, соединенными ребрами и вершинами в замкнутую сферу (рис. 18.6). При записи уравнений реакций часто используют простейшую формулу $V_3O_7^{2-}$:

$$3VO_2 + 2KOH \rightarrow K_2V_3O_7 + H_2O$$

Таким образом, распределение различных форм в растворах солей ванадия(+4) в зависимости от pH сходно в общих чертах с химией водных растворов ванадатов(+5): в кислой среде присутствуют катионы ванадила VO^{2+}, при pH $4 \div 9$ выделяется нейтральная форма гидроксида ванадила $VO(OH)_2$ коричневого цвета,

в щелочной среде присутствуют изополиванадаты (+4) $V_{18}O_{42}^{12-}$. По сравнению с ванадием в высшей степени окисления область существования нейтральной формы ванадия(+4) смещена в сторону более высоких pH, что свидетельствует об усилении основных свойств гидроксидов при понижении степени окисления.

В кислотной среде водные растворы солей ванадила(+4) устойчивы к окислению, однако щелочные растворы полиоксованадатов(+4) со временем обесцвечиваются вследствие окисления кислородом воздуха.

Хлорид ванадия(+4) VCl_4 — бурая густая жидкость; образуется при хлорировании ванадия. Вещество медленно разлагается уже при комнатной температуре, отщепляя хлор и превращаясь в трихлорид; поэтому выделение VCl_4 в чистом виде сопряжено с большими трудностями. На влажном воздухе вещество дымит, превращаясь в оксохлорид ванадия (ванадилхлорид) $VOCl_2$ — блестящие пластинчатые кристаллы травянисто-зеленого цвета, очень гигроскопичные. Льюисова кислотность $VOCl_2$ проявляется при взаимодействии с хлоридами щелочных металлов или солянокислым пиридином в кислотной среде:

$$VOCl_2 + 2py \cdot HCl \rightarrow (pyH)_2[VOCl_4]$$

Оксид и гидроксид ванадия(+3) слабоамфотерны с заметным преобладанием основных свойств. Подобно другим трехзарядным катионам 3*d*-металлов, в растворе соли ванадия(+3) сильно гидролизованы, зеленый цвет их растворов также обусловлен вхождением анионов в координационную сферу металла. Негидролизованные гексааква-ионы $[V(H_2O)_6]^{3+}$ в составе цезийванадиевых квасцов $CsV(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ придают веществу красно-фиолетовую окраску. При действии на соли ванадия(+3) аммиака или щелочей выпадает аморфный зеленый осадок гидроксида $V(OH)_3$, который не растворяется в избытке реагента. На воздухе он легко окисляется.

При действии на раствор соли ванадия(+3) избытком оксалата калия выпадает светло-зеленый осадок триоксалатованадата(+3) калия $K_3[V(C_2O_4)_3]$. Все комплексы ванадия(+3) лабильны (t_{2g}^2 в октаэдрическом поле), их получают путем замещения лигандов или твердофазно. Синтез гексафторованадата(+3) аммония осуществляют сплавлением оксида ванадия(+3) с избытком гидрофторида аммония:

$$V_2O_3 + 6NH_4HF_2 \rightarrow 2(NH_4)_3VF_6 + 3H_2O$$

Оксид и гидроксид ванадия(+2) проявляют основные свойства. Они растворяются в кислотах с образованием фиолетовых растворов солей. Соли ванадия(+2) настолько сильные восстановители, что постепенно разлагают воду, выделяя из нее водород. Суль-

фат ванадия(+2) $VSO_4 \cdot 7H_2O$ изоморфен с железным купоросом и образует с ним смешанные кристаллы. Более устойчива двойная соль со структурой шеннита $(NH_4)_2V(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ — аналог соли Мора. При восстановлении трихлорида ванадия(+3) водородом (1200 °C) образуются светло-зеленые блестящие чешуйки дихлорида VCl_2, которые мгновенно расплываются на воздухе.

При уменьшении степени окисления ванадия кислотные свойства его оксидов и гидроксидов через амфотерные сменяются основными, а восстановительная активность возрастает.

18.5. Соединения ниобия и тантала в низких степенях окисления

У 4*d*- и 5*d*-металлов пятой группы высшая степень окисления более устойчива, чем у ванадия. Низкие степени окисления ниобия и тантала стабилизируются благодаря перекрыванию *d*-орбиталей, т. е. путем образования связей металл–металл. Восстановление Nb_2O_5 водородом при 1000 °C приводит к образованию черного диоксида NbO_2 со структурой рутила. Дальнейшее восстановление NbO_2 (H_2, 1700 °C) приводит к оксиду NbO серого цвета, который имеет кубическую структуру и металлический тип проводимости. Особенностью структуры NbO (рис. 18.7) является упорядочивание кислородных вакансий. В нем атомы ниобия объединены в октаэдрические кластеры, в которых расстояние Nb—Nb (0,298 нм) приближается к расстоянию в металле (0,285 нм). Это делает структуру NbO настолько прочной, что это вещество не взаимодействует с кислотами.

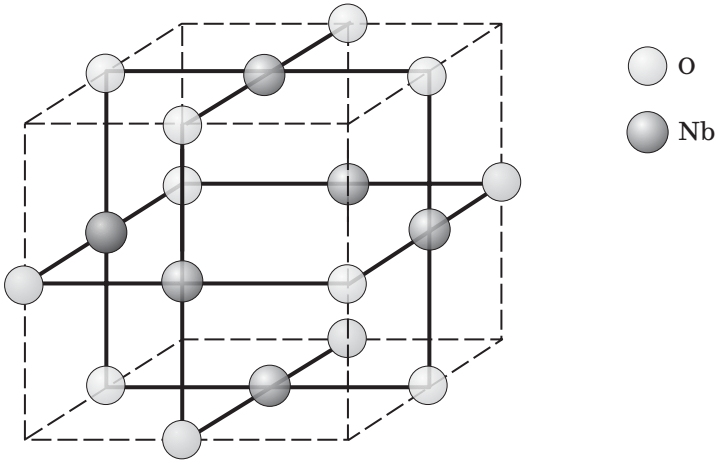


Рис. 18.7. Структура оксида ниобия NbO

При спекании оксидов SrO и NbO_2 (1200 °C) или $SrCO_3$ и Nb_2O_5 в токе H_2 (1150 °C) образуются частично восстановленные ниобаты(+4) со структурой перовскита Sr_xNbO_3, которые за яркую окраску и электропроводность называют ниобиевыми бронзами. С ростом содержания стронция цвет бронз изменяется из темно-синего ($x = 0{,}8$) в красный ($x = 1$). Ниобиевые бронзы используют в топливных элементах в качестве кислородного электрода.

Восстановление растворов ниобатов(+5) цинком в солянокислой среде приводит к образованию гидратированного оксида ниобия(+4):

$$2KNbO_3 + Zn + 4HCl \rightarrow 2NbO_2 \cdot H_2O + 2KCl + ZnCl_2$$

Восстановлением $NbCl_5$ ниобием получают хлорид Nb_3Cl_8. Это вещество состоит из треугольных кластерных группировок Nb_3Cl_4, в которых один атом хлора лежит в центре треугольника и связан с тремя атомами ниобия. Каждая группировка при помощи девяти мостиковых атомов хлора соединена с шестью другими, расположенными вокруг нее в одной плоскости в виде мотива, напоминающего плотнейший слой.

Наряду с треугольными кластерами важную роль в химии аналогов ванадия играют октаэдрические кластеры. Если смесь $NbCl_5$ с порошком ниобия и хлоридом натрия нагревать длительное время в запаянной ампуле при 850 °C, на стенках ампулы образуются кристаллы $Na_4Nb_6Cl_{18}$. При растворении этих кристаллов в соляной кислоте образуется зеленый раствор, из которого концентрированной соляной кислотой можно высолить черные кристаллы состава $Nb_6Cl_{14} \cdot 8H_2O$. Из раствора этого вещества нитрат серебра осаждает лишь одну седьмую часть содержащегося в нем хлора, что свидетельствует о его кластерном строении. В этом галогениде присутствует катионный кластер $[Nb_6Cl_{12}]^{2+}$, заряд которого нейтрализован хлорид-анионами. Молекулы воды находятся между кластерными группировками. Аналогичные кластерные галогениды известны и для тантала.

Кластерные группировки не только сохраняются в реакциях ионного обмена анионов, но и устойчивы к электронному переносу:

$$\underset{\text{зеленый}}{[Ta_6Cl_{12}]^{2+}} \xrightarrow{0{,}49\ \text{В}} \underset{\text{желтый}}{[Ta_6Cl_{12}]^{3+}} \xrightarrow{0{,}83\ \text{В}} \underset{\text{красно-коричневый}}{[Ta_6Cl_{12}]^{4+}}$$

Так, при действии на раствор $[Ta_6Cl_{12}]Cl_3$ хлорным железом происходит одноэлектронное восстановление:

$$Ta_6Cl_{15} + FeCl_3 \rightarrow Ta_6Cl_{16} + FeCl_2$$

Кластерная группировка сохраняется и в реакциях с основаниями Льюиса (рис. 18.8):

$$Ta_6Cl_{15} + 3CsCl \rightarrow Cs_3[Ta_6Cl_{18}]$$

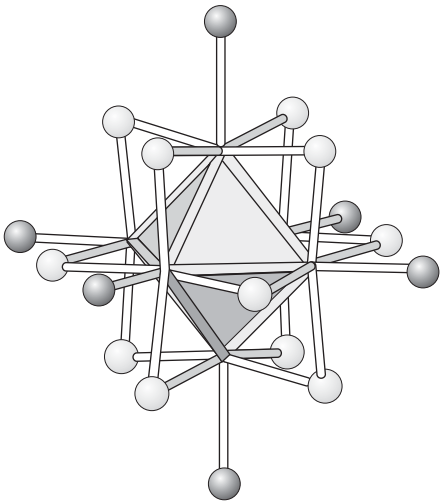


Рис. 18.8. Строение кластерного аниона $[Ta_6Cl_{18}]^{3-}$

19. ЭЛЕМЕНТЫ ШЕСТОЙ ГРУППЫ

19.1. Общая характеристика

У элементов шестой группы d-подуровень близок к половинному завершению, поэтому энергетический зазор между основным состоянием атома и его первым возбужденным состоянием небольшой. В случае хрома и молибдена более низким по энергии оказывается состояние с конфигурацией $(n-1)d^5ns^1$, которое и является основным. Формально его можно представить как «проскок» электрона с ns- на $(n-1)d$-подуровень. В атоме вольфрама основное состояние имеет конфигурацию $5d^46s^2$.

Радиусы атомов и ионов (табл. 19.1) возрастают от хрома к молибдену; дальше, к вольфраму, они практически не изменяются. Близкие радиусы молибдена и вольфрама — следствие лантаноидного сжатия. Однако различие в свойствах этих двух элементов более заметно, чем между $4d$- и $5d$-элементами четвертой и пятой групп, поскольку по периоду влияние лантаноидного сжатия на свойства атомов ослабевает. Величины первых энергий ионизации от хрома к вольфраму увеличиваются.

Таблица 19.1. Свойства элементов шестой группы и соответствующих простых веществ

Свойство	Cr	Mo	W
Порядковый номер	24	42	77
Электронная конфигурация	$3d^54s^1$	$4d^55s^1$	$4f^{14}5d^46s^2$
Атомный радиус, пм	127	139	140
Первая энергия ионизации, эВ	6,77	7,10	7,98
Вторая энергия ионизации, эВ	15,50	16,15	17,70
Шестая энергия ионизации, эВ	90,60	68,00	60,90
Электроотрицательность по Оллреду–Рохову	1,56	1,30	1,40
Степени окисления[a]	+2, +3, (+4), (+5), +6	+3, (+4), +5, +6	(+4), +5, +6
Температура плавления, °C	1860	2620	3410
Температура кипения, °C	2680	4630	5700
Плотность, г/см^3	7,23	10,22	19,30
Стандартный электродный потенциал $E°(M^{3+}/M^0)$, В	–0,74	–0,20	–0,11

[a] В скобках указана неустойчивая степень окисления.

Эффект орбитального *d*-сжатия, хотя и приводит к тому, что радиусы атомов элементов шестой группы меньше, чем у элементов четвертой и пятой групп, все же существенного уменьшения радиуса *d*-орбиталей не вызывает. Атом элемента шестой группы легко отдает *d*-электроны, что стабилизирует высокие степени окисления. Особенно это заметно у 4*d*- и 5*d*-металлов, для которых высшая степень окисления наиболее устойчива. Вследствие орбитального сжатия у хрома(+6) координационное число в кислородных соединениях уменьшается до КЧ = 4, что существенно упрощает химию этого элемента в водных растворах. Так, для хрома, в отличие от ванадия, неизвестны полиоксометаллаты, а в химии молибдена и вольфрама эти соединения играют заметную роль.

С увеличением степени окисления усиливаются кислотные и окислительные свойства. Так, гидроксид $Cr(OH)_2$ проявляет основные свойства, $Cr(OH)_3$ — амфотерные, H_2CrO_4 — кислотные. Для хрома наиболее устойчива степень окисления +3, у тяжелых элементов шестой группы — высшая степень окисления +6.

Соединения элементов шестой группы в низких степенях окисления часто представляют собой кластеры со связью металл—металл, возникающей благодаря *d*–*d*-перекрыванию. Вниз по группе пирсоновская мягкость катионов увеличивается, что объясняет богатую химию сульфидов и тиокомплексов молибдена и вольфрама. Устойчивость кластеров с низкими степенями окисления элемента также усиливается при связывании с мягкими основаниями Пирсона (фосфид, иодид, карбид).

Элементы шестой группы образуют карбонилы $M(CO)_6$. Такая стехиометрия соответствует образованию 18-электронной оболочки. Карбонилы хрома, молибдена и вольфрама получают не прямым синтезом, а косвенным путем, например:

$$CrCl_3(т) + Al(т) + 6CO \xrightarrow{\text{тетрагидрофуран}} Cr(CO)_6 + AlCl_3$$

Карбонилы представляют собой бесцветные твердые вещества молекулярного строения. При нагревании в инертной атмосфере они разлагаются, образуя мелкий порошок металла. При взаимодействии с аренами три молекулы CO в карбонилах замещаются на молекулу арена (рис. 19.1). Связь арена с металлом реализуется путем взаимодействия ароматической π-системы с *d*-орбиталями металла. Аналогичное взаимодействие имеет место и в дибензолхроме, темно-коричневые кристаллы которого получают восстановлением хлорида хрома(+3) алюминием в бензоле. Дибензолхром хорошо растворяется в органических растворителях, легко возгоняется, а при нагревании разлагается до хрома. Восстановлением карбонилов получают карбонилаты, например

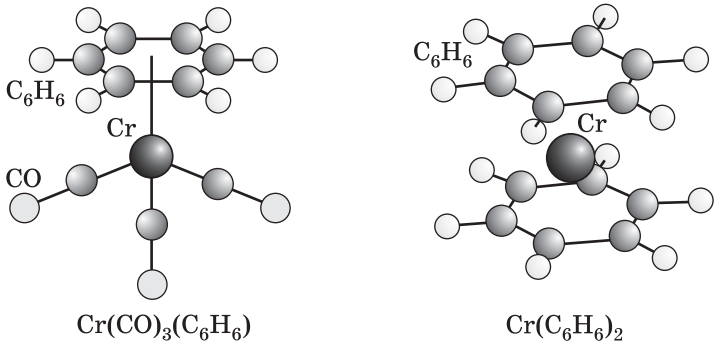


Рис. 19.1. Строение бензольных комплексов хрома

$Na_2[Cr(CO)_5]$, содержащие переходный металл в отрицательной степени окисления.

Хром — средний по распространенности элемент (0,012 масс.%); встречается преимущественно в виде кислородных соединений хрома(+3) (хромистый железняк $FeCr_2O_4$), хотя известны и минералы — хроматы(+6), например оранжево-красный крокоит $PbCrO_4$. Молибден и вольфрам относят к редким элементам (~10^{-3} масс.%); минералы представлены в основном кислородными соединениями (шеелит $CaWO_4$, вольфрамит $(Fe,Mn)WO_4$) или сульфидами (молибденит MoS_2).

19.2. Простые вещества

19.2.1. Физические свойства

Хром, молибден и вольфрам — светло-серые тугоплавкие металлы, имеющие объемноцентрированную кристаллическую решетку. Многие механические свойства этих металлов, в том числе твердость, определяются содержанием в них микроколичеств углерода, азота и кислорода, которые способны изменять их структуру. Поэтому металлы технической чистоты по твердости превосходят сталь, царапают стекло. Вниз по группе прочность кристаллической решетки этих металлов растет, что объясняется увеличением перекрывания наполовину заполненных $(n-1)d$-орбиталей.

19.2.2. Химические свойства

Химическая активность простых веществ уменьшается вниз по группе. Все три металла при умеренных температурах устойчивы к коррозии. Самый активный из них, хром, покрывается тонкой защитной пленкой оксида Cr_2O_3 со структурой корунда.

При нагревании металлы реагируют с кислородом, образуя оксиды (Cr_2O_3, MoO_3, WO_3), с хлором ($CrCl_3$, $MoCl_5$, WCl_6) и другими галогенами, а также с серой, азотом, фосфором и многими неметаллами с образованием бинарных соединений. Многие из них (например, CrN со структурой NaCl) обладают высокой твердостью и используются для упрочнения режущих поверхностей стальных изделий. Для получения карбида вольфрама WC из простых веществ процесс проводят через газовую среду. Для этого смесь порошков вольфрама и угля нагревают до 1300 °C в атмосфере водорода. Образующаяся при гидрировании угля углеводороды (C_2H_4, C_2H_2) разлагаются на поверхности вольфрама, формируя фазу карбида.

Хром, в отличие от тяжелых металлов шестой группы, растворяется в кислотах-неокислителях. Если реакцию проводить без доступа воздуха, образуется сине-голубой раствор соли хрома(+2):

$$Cr + 2HCl \rightarrow CrCl_2 + H_2\uparrow$$

На воздухе голубое окрашивание растворов сменяется на зеленое, что обусловлено окислением хрома(+2) до хрома(+3):

$$4CrCl_2 + O_2 + 4HCl \rightarrow 4CrCl_3 + 2H_2O$$

С кислотами-окислителями — концентрированной серной и азотной — при комнатной температуре хром не взаимодействует, но горячие концентрированные кислоты переводят металл в соли хрома(+3).

Молибден и особенно вольфрам гораздо более устойчивы к действию кислот, чем хром. Для перевода молибдена и вольфрама в раствор следует использовать смесь концентрированных плавиковой и азотной кислот:

$$W + 8HF + 2HNO_3 \rightarrow H_2[WF_8] + 2NO + 4H_2O$$

В отличие от вольфрама, молибден легко переходит в раствор в горячих концентрированных растворах азотной или серной кислот.

Все три металла могут быть окислены в расплавах щелочей:

$$5Mo + 6KNO_3 + 4KOH \rightarrow 5K_2MoO_4 + 3N_2 + 2H_2O$$

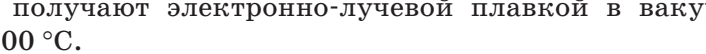
19.2.3. Получение и применение

Промышленным сырьем для производства хрома служит хромистый железняк $FeCr_2O_4$, который восстанавливают коксом в электропечах:

$$FeCr_2O_4 + 4C \rightarrow Fe + 2Cr + 4CO\uparrow$$

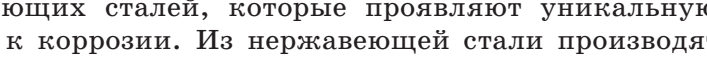
Образуется сплав феррохром, содержащий до 35% железа и до 5% углерода.

Для получения технического хрома хромистый железняк подвергают окислительному сплавлению в щелочной среде:



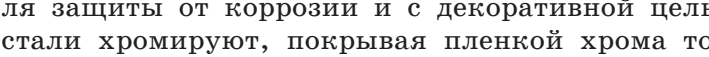
$$4FeCr_2O_4 + 10Na_2CO_3 + 7O_2 \rightarrow 8Na_2CrO_4 + 4NaFeO_2 + 10CO_2$$

Твердый спек выщелачивают водой, при этом железо выделяется в виде гидроксида. Раствор, содержащий хромат натрия, подкисляют, и в присутствии ионов калия из него кристаллизуется дихромат калия, растворимость которого ниже, чем у натриевой соли:



$$2Na_2CrO_4 + 2H_2SO_4 + 2KCl \rightarrow K_2Cr_2O_7 + 2NaHSO_4 + 2NaCl + H_2O$$

Далее дихромат калия восстанавливают коксом до оксида, из которого алюмотермией получают хром:



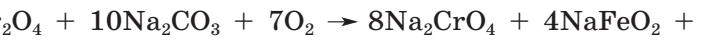
$$K_2Cr_2O_7 + 2C \rightarrow Cr_2O_3 + K_2CO_3 + CO$$

$$Cr_2O_3 + 2Al \rightarrow 2Cr + Al_2O_3$$

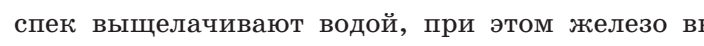
Наиболее чистый хром в промышленности получают электролизом.

Для выделения молибдена и вольфрама обогащенные руды переводят в триоксиды, а их восстанавливают водородом. Триоксид молибдена MoO_3 образуется при прокаливании молибденита. Для получения вольфрама вольфрамит подвергают щелочному вскрытию сплавлением с содой, и из спека осаждают вольфрамовую кислоту, которую нагреванием переводят в оксид:

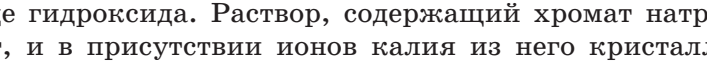
$$(Fe,Mn)WO_4 + 4Na_2CO_3 + O_2 \rightarrow 4Na_2WO_4 + 4CO_2 + 2(Fe, Mn)_2O_3$$



$$Na_2WO_4 + 2HCl \rightarrow H_2WO_4 + 2NaCl$$



$$H_2WO_4 \rightarrow WO_3 + H_2O$$



$$WO_3 + 3H_2 \rightarrow W + 3H_2O$$

Из-за высокой температуры плавления металла превратить получившийся порошок в слиток представляет непростую задачу. Для этого порошок не плавят, а прессуют и спекают при 1400 °C, а затем нагревают до 3000 °C, пропуская электрический ток. При этом он превращается в штабик, который можно формовать. Крупнокристаллические слитки вольфрама и молибдена получают электронно-лучевой плавкой в вакууме при 3000–3500 °C.

Ежегодное мировое производство хрома составляет примерно 750 тыс. т. Большое количество хрома идет на производство нержавеющих сталей, которые проявляют уникальную устойчивость к коррозии. Из нержавеющей стали производят лопатки турбин, корпуса подводных лодок, трубы, металлочерепицу, из пищевой нержавеющей стали изготавливают столовые приборы. Для защиты от коррозии и с декоративной целью изделия из стали хромируют, покрывая пленкой хрома толщиной

не более 5 мкм. Благодаря высокой отражательной способности хромовые покрытия используют в производстве зеркал и прожекторов. Никелевые сплавы нихромы, содержащие до 20% хрома, обладают высоким электрическим сопротивлением и при прохождении тока сильно нагреваются, поэтому из них изготавливают нагревательные элементы печей. Соединения хрома используются в качестве пигментов, ингибиторов коррозии, катализаторов.

Основное применение молибдена и вольфрама связано с производством износостойких жаропрочных конструкционных сплавов, а также сплавов, устойчивых в агрессивных средах (из них изготавливают химические реакторы). Соединения молибдена используют в качестве катализаторов, а дисульфид молибдена — в качестве твердой смазки.

19.3. Кислородные соединения элементов шестой группы в степени окисления +6

Оксид хрома(+6), или хромовый ангидрид, CrO_3 — темно-красные легкоплавкие кристаллы, построенные из тетраэдров CrO_4, связанных вершинами в цепи (рис. 19.2).

При растворении CrO_3 в воде образуется желто-оранжевый раствор, в котором присутствуют хромат- и гидрохромат-ионы, а также продукты их конденсации. Эти процессы можно описать равновесиями:

$$H_2CrO_4 \rightleftarrows H^+ + HCrO_4^- \qquad pK_a = 5{,}9$$

$$HCrO_4^- \rightleftarrows H^+ + CrO_4^{2-} \qquad pK_a = -0{,}61$$

$$2HCrO_4^- \rightleftarrows Cr_2O_7^{2-} + H_2O \qquad pK_a = -2{,}2$$

$$CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftarrows Cr_2O_7^{2-} + H_2O \qquad pK_a = -13{,}7$$

При сильном разбавлении раствора равновесие смещается в сторону хромат-ионов, а при концентрировании — в сторону дихромат-ионов и других продуктов поликонденсации вплоть до конеч-

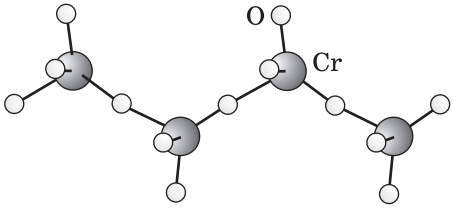


Рис. 19.2. Фрагмент структуры хромового ангидрида CrO_3

ного продукта — хромового ангидрида. Таким образом, CrO_3 можно рассматривать как ангидрид хромовой и бесконечного количества полихромовых кислот, ни одна из которых не выделена в индивидуальном виде в силу высокой лабильности.

В отличие от самих кислот получить их соли не представляет никакого труда. Хроматы и дихроматы хорошо изучены. Обе эти формы устойчивы в воде, причем pH их водных растворов близок к нейтральному. Взаимные переходы между хромат- и дихромат-ионами осуществляются при изменении кислотности среды. В кислых растворах устойчивы дихроматы, в щелочных — хроматы. О взаимных превращениях этих солей легко судить по изменению окраски: хроматы — желтые, дихроматы — оранжевые. Например, при подкислении желтого раствора K_2CrO_4 образуется оранжево-красный раствор бихромата $K_2Cr_2O_7$:

$$2K_2CrO_4 + 2H_2SO_4 \rightarrow K_2Cr_2O_7 + 2KHSO_4 + H_2O$$

При более сильном подкислении оранжевые дихроматы превращаются в красные трихроматы $Cr_3O_{10}^{2-}$, красно-коричневые тетрахроматы $Cr_4O_{13}^{2-}$ и, наконец, в алый гидратированный триоксид хрома, который выделяется из раствора при действии концентрированной серной кислоты:

$$3Cr_2O_7^{2-} + 2H^+ \rightarrow 2Cr_3O_{10}^{2-} + H_2O$$

$$4Cr_3O_{10}^{2-} + 2H^+ \rightarrow 3Cr_4O_{13}^{2-} + H_2O$$

$$Cr_4O_{13}^{2-} + 2H^+ \rightarrow 4CrO_3\downarrow + H_2O$$

Во всех хроматах присутствуют тетраэдры $[CrO_4]$ (рис. 19.3), соединенные общими вершинами в цепи. В среде концентрированной серной кислоты осадок хромового ангидрида растворяется с образованием растворов, содержащих хром в катионной форме, — в виде ионов диоксохрома(+6), или хромила, CrO_2^{2+}. Однако в твердом виде соответствующие «соли» не содержат таких ионов; эти ковалентные соединения чувствительны к действию влаги и в ее присутствии претерпевают необратимый гидролиз. Из них

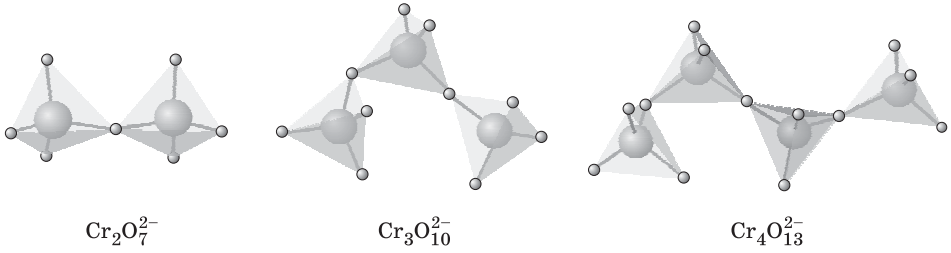


Рис. 19.3. Строение анионов полихромовых кислот

наиболее известен хлористый хромил CrO_2Cl_2. При взаимодействии хромилхлорида с серным ангидридом в сульфурилхлориде образуется оксосульфат хрома(+6):

$$CrO_2Cl_2 + 3SO_3 \xrightarrow{SO_2Cl_2} CrO(SO_4)_2 + SO_2Cl_2$$

В сравнении с ванадием(+5) хром(+6) благодаря большему *d*-сжатию и более высокому заряду имеет меньший радиус, что препятствует увеличению его координационного числа до 5 или 6.

Яркая окраска соединений хрома(+6) обусловлена полосой переноса заряда, т. е. переходом электрона со связывающих молекулярных орбиталей, локализованных преимущественно на атомах кислорода, на несвязывающие и разрыхляющие молекулярные орбитали, локализованные на атоме хрома.

Равновесие между хроматом и дихроматом в водном растворе может быть смещено путем осаждения нерастворимых хроматов некоторых двухзарядных катионов, например,

$$2K_2Cr_2O_7 + 2BaCl_2 + H_2O \rightarrow 2BaCrO_4\downarrow + 4KCl + H_2Cr_2O_7$$

При этом происходит самоподкисление раствора, благодаря чему часть дихромат-ионов остается в растворе. Поэтому даже с помощью добавления избытка соли бария невозможно достигнуть полного осаждения хромат-ионов — раствор сохраняет желто-оранжевый цвет. Чтобы количественно осадить весь хром, в раствор вводят ацетат натрия. Двухромовая кислота по силе превосходит уксусную и поэтому вытесняет ее из солей:

$$K_2Cr_2O_7 + 2BaCl_2 + H_2O + 2CH_3COONa \rightarrow$$
$$\rightarrow 2BaCrO_4\downarrow + 2KCl + 2NaCl + 2CH_3COOH$$

Соединения хрома(+6) — типичные окислители, активность которых зависит от кислотности среды. Чем ниже pH раствора, тем выше окислительный потенциал и тем эффективнее протекает окисление. Именно поэтому наиболее сильно окислительные свойства выражены у солей хромила и хромового ангидрида, которые способны воспламенять многие органические вещества:

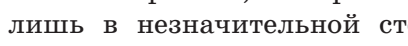
$$4CrO_3 + C_2H_5OH \rightarrow 2Cr_2O_3 + 2CO_2 + 3H_2O$$

В лабораторной практике в качестве окислителей часто используют дихроматы, хотя по окислительной активности они уступают перманганатам. Так, дихромат калия способен окислить лишь концентрированную соляную кислоту:

$$K_2Cr_2O_7 + 14HCl \rightarrow 2CrCl_3 + 3Cl_2 + 2KCl + 7H_2O$$

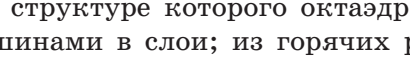
В стандартных условиях при концентрациях реагентов 1 моль/л эта реакция термодинамически невозможна.

Гидрохроматы в твердом виде не получены, но присутствуют в растворах хроматов и дихроматов в кислотной среде. При высокой концентрации анионов, например хлорид- или гидросульфат-ионов, выступающих в роли лигандов, возможно замещение OH-группы в гидрохромате:



$$HCrO_4^- + Cl^- + H^+ \rightleftarrows CrO_3Cl^- + H_2O$$

Так, при действии на охлажденный раствор дихромата калия крепкой соляной кислотой образуются оранжевые призматические кристаллы хлорохромата калия:



$$K_2Cr_2O_7 + 2HCl \rightarrow 2KCrO_3Cl + H_2O$$

Вещество разлагается водой, превращаясь в дихромат, но может быть перекристаллизовано из ледяной уксусной кислоты или ацетона.

Высшие оксиды молибдена и вольфрама MoO_3 и WO_3 — светло-желтые кристаллические порошки, которые в отличие от хромового ангидрида лишь в незначительной степени растворимы в воде. При подкислении растворов молибдатов и вольфраматов до pH 2–3 выпадает осадок — желтые кристаллы дигидрата $[MO_3(H_2O)] \cdot H_2O$, в структуре которого октаэдры $MO_5(H_2O)$ соединены общими вершинами в слои; из горячих растворов кристаллизуются моногидраты. В сильноразбавленных растворах присутствуют нейтральные частицы $[M(OH)_6]$ и ионы $[M(OH)_5H_2O]^+$.

Гидратированные оксиды молибдена и вольфрама амфотерны, хотя кислотные свойства у них преобладают; именно с этим связаны их тривиальные названия — молибденовая и вольфрамовая кислоты. Вниз по группе область pH, при которых в растворе существует нейтральная форма, сдвигается вправо. Это свидельствует об ослаблении кислотных свойств от хрома к вольфраму.

Свойства молибдена(+6) и вольфрама(+6) в водных растворах находят аналогии в химии металлов пятой группы. В сильнокислой среде, при $pH < 1$, эти элементы присутствуют в растворе в виде ионов молибденила MoO_2^{2+} и вольфрамила WO_2^{2+}, в которых молекулы воды дополняют координационную сферу металла до КЧ = 6. В этих ионах две связи M═O находятся в *цис*-положении, что позволяет использовать для их образования две различные t_{2g}-орбитали. В присутствии анионов, способных выступать в роли лигандов, из растворов могут быть получены оксокомплексы ($[MoO_2Cl_2(H_2O)_2]$), которые в среде концентрированной соляной кислоты образуют соли, например $Cs_2[MoO_2Cl_4]$.

В щелочных средах молибден и вольфрам присутствуют в растворе в виде тетраэдрических оксоанионов MO_4^{2-}, которым соот-

ветствуют простые молибдаты и вольфраматы, например Na_2MO_4, K_2WO_4. При подкислении раствора ионы MoO_4^{2-} сначала частично протонируются и конденсируются, подобно хроматам, образуя ди- и тримолибдаты $Mo_2O_7^{2-}$ и $Mo_3O_{10}^{2-}$. Затем они перестраиваются в октаэдры MoO_6 и конденсируются с образованием различных изополианионов. В растворах молибдатов с концентрацией выше 0,001 М при pH 5–6 наиболее устойчив гептамолибдат $Mo_7O_{24}^{6-}$:

$$7HMoO_4^- + H^+ \rightarrow Mo_7O_{24}^{6-} + 4H_2O$$

Образование гептамолибдата — многостадийный процесс, но обнаружить в растворе изополианионы, содержащие промежуточное число атомов молибдена, не удалось, что может быть объяснено высокими значениями константы равновесия и константы скорости реакции образования гептамолибдата. При подкислении до pH 4–5 в растворе преобладает октамолибдат, который препаративно получают, растворяя в горячем растворе гептамолибдата молибденовый ангидрид:

$$2(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 10MoO_3 \rightarrow 3(NH_4)_4Mo_8O_{26}$$

При дальнейшем подкислении образуются еще более сложные анионы (рис. 19.4), которые при pH ~ 1 дают осадок молибденовой кислоты. Этот процесс может быть представлен схемой:

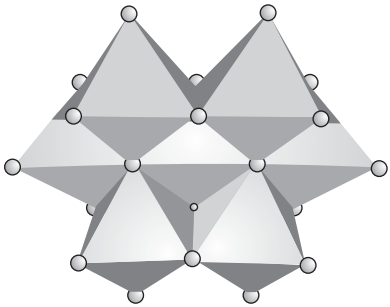
$$MoO_4^{2-} \xrightarrow{H^+,\ pH \sim 7} [Mo_7O_{24}]^{6-} \xrightarrow{H^+,\ pH \sim 4} \beta\text{-}[Mo_8O_{26}]^{4-} \xrightarrow{H^+,\ pH \sim 3}$$

$$\rightarrow [Mo_{36}O_{112}(H_2O)_{16}]^{4-} \xrightarrow{H^+,\ pH \sim 1} [MoO_3(H_2O)] \cdot H_2O$$

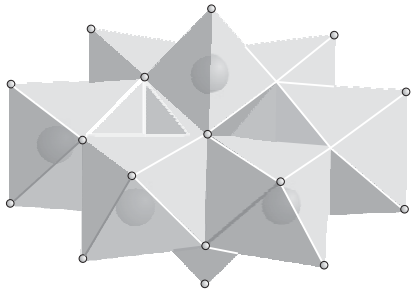
Гептамолибдат-ион имеет структуру, образованную из семи октаэдров, соединенных общими ребрами, которую можно вывести из декаванадата путем удаления трех смежных октаэдров среднего слоя. Высокую устойчивость аниона $Mo_7O_{24}^{6-}$ объясняют тем, что при такой геометрии каждый из октаэдров MoO_6 содержит по две связи Mo═O в *цис*-положении, т. е. под углом, близким к 90°. Это способствует наиболее эффективному π-связыванию, осуществляемому при перекрывании вакантных t_{2g}-орбиталей молибдена, угол между которыми как раз и равен прямому, с заполненными *p*-орбиталями кислорода.

Гептамолибдат-ионы легче всего выделить из раствора в виде аммонийной соли. Бесцветные кристаллы гептамолибдата аммония $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ хорошо растворяются в воде, при нагревании до 400 °С вещество разлагается, а при комнатной температуре в водном растворе реакция протекает в обратном направлении:

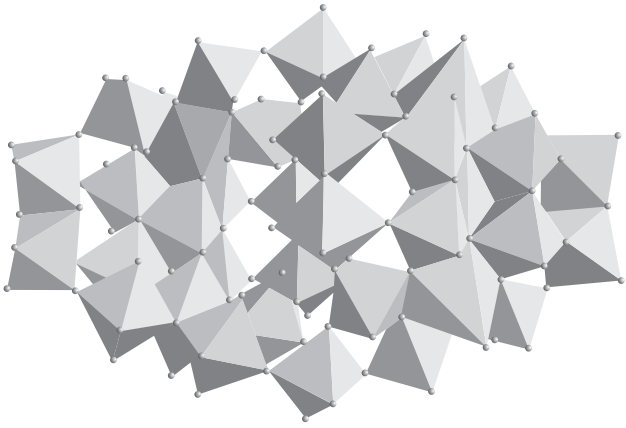
$$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \underset{\text{комн. } t,\ \text{р-р}}{\overset{t}{\rightleftharpoons}} 6NH_3 + 7MoO_3 + 3H_2O$$



$[Mo_7O_{24}]^{6-}$



α-$[Mo_8O_{26}]^{4-}$



$[Mo_{36}O_{112}(H_2O)_{16}]^{4-}$

Рис. 19.4. Строение изополимолибдатов

Введение в растворы гептамолибдата двухзарядных катионов M^{2+} (Mn^{2+}, Co^{2+} и др.) приводит к образованию гетерополисоединений, например $(NH_4)_2H_2M_4Mo_4O_{18}$, которые при кипячении образуют нерастворимые в воде молибдаты $MMoO_4$. Образование ортомолибдата в слабокислой среде происходит благодаря его высокой энергии кристаллической решетки.

При подкислении растворов средних вольфраматов, содержащих тетраэдрический анион WO_4^{2-}, образующийся в щелочной среде, также происходят процессы поликонденсации, но возникают изополианионы другого состава (рис. 19.5). В слабокислой среде наиболее устойчив додекавольфрамат $H_2W_{12}O_{42}^{10-}$, называемый паравольфраматом. Натриевая соль $Na_{10}H_2W_{12}O_{42} \cdot 27H_2O$ кристаллизуется из растворов гидроксида натрия, нейтрализованных вольфрамовым ангидридом до pH 6.

Паравольфрамат-ион имеет замкнутую структуру из сшитых ребрами и вершинами октаэдров, в центре которой находится по-

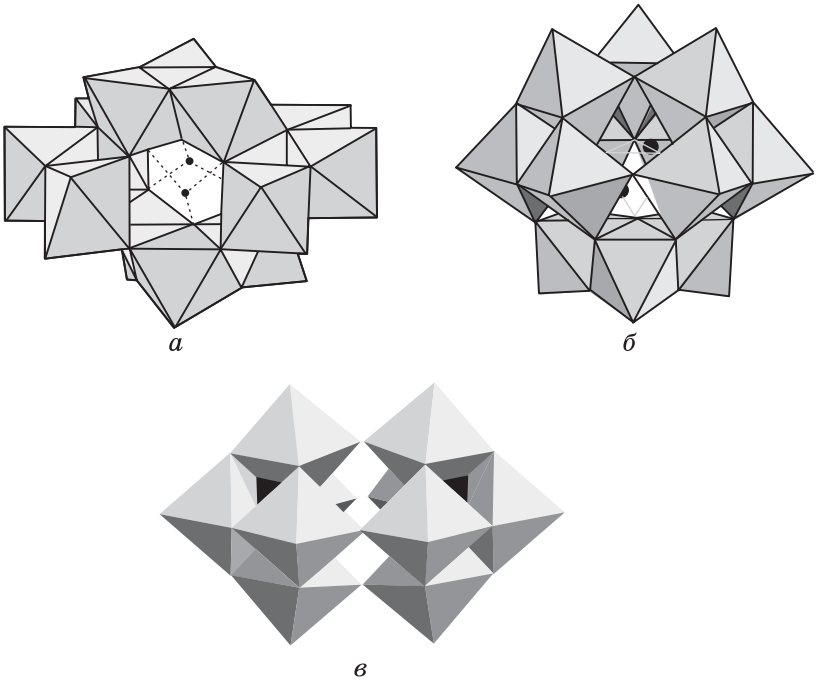


Рис. 19.5. Строение паравольфрамата (*а*), метавольфрамата (*б*) и декавольфрамата (*в*)

лость. В отличие от гептамолибдата структура паравольфрамата более конденсированна: октаэдры WO_6 имеют не две свободные вершины, занятые связями W═O, а только одну. Эта структура стабилизирована двумя протонами, входящими в состав двух OH-групп, находящихся внутри полости и участвующих в образовании большого числа внутримолекулярных водородных связей с другими атомами кислорода. В более кислых средах (pH ~ 3) паравольфрамат переходит в метавольфрамат, также стабилизированный двумя протонами, а затем в декавольфрамат (при pH ~ 2):

$$12WO_4^{2-} + 14H^+ \rightleftarrows H_2W_{12}O_{42}^{10-} + 6H_2O$$

$$H_2W_{12}O_{42}^{10-} + 4H^+ \rightleftarrows H_2W_{12}O_{40}^{6-} + 2H_2O$$

$$5H_2W_{12}O_{40}^{6-} + 6H^+ \rightleftarrows 6W_{10}O_{32}^{4-} + 8H_2O$$

Таким образом, в слабокислой среде молибдаты и вольфраматы присутствуют в растворе в виде различных изополианионов, между которыми устанавливается равновесие. Некоторые из этих

ионов имеют структуру, способную включать в себя структурный фрагмент $[XO_4]$ или $[XO_6]$, где X — гетероатом, например бор, кремний, фосфор или 3*d*-металл: хром, марганец, железо, кобальт. Такие частицы называют гетерополианионами, а вещества, в состав которых они входят, — *гетерополисоединениями*. В гетерополианионах гетероатом расположен в тетраэдрической или октаэдрической полости, образованной атомами кислорода соседних октаэдров.

Синтез гетерополисоединений проводят при взаимодействии молибдатов или вольфраматов с растворами, содержащими гетероатомы-неметаллы в виде тетраэдрических оксоанионов, а гетероатомы-металлы в виде гексааквакомплексов. Например, желтый осадок 12-молибдофосфата образуется при взаимодействии фосфат-ионов с молибденовой жидкостью — раствором гептамолибдата в азотной кислоте:

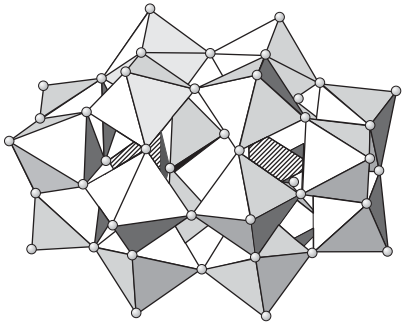
$$7H_3PO_4 + 12(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 51HNO_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow 7(NH_4)_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot nH_2O\downarrow + 51NH_4NO_3 + (3b - 7n)H_2O$$

Эта реакция используется для качественного определения фосфат-ионов.

12-Молибдофосфат-ион образован структурными элементами Mo_3O_{10}. Каждый такой элемент можно представить в виде трех октаэдров MoO_6, соединенных общими ребрами в цикл. Четыре группировки Mo_3O_{10} соединены общими вершинами в замкнутый полиэдр, тетраэдрическая полость в центре которого занята гетероатомом. Эта структура впервые установлена Дж. Кеггиным для 12-молибдофосфата аммония и носит его имя. Соединения со структурой Кеггина устойчивы и не разлагаются концентрированными минеральными кислотами, поскольку связи M—O—M не доступны для протонов, а гетероатом надежно защищен от внешнего воздействия. Синтез их проводят в сильнокислой среде. Соединения со структурой Кеггина известны и для вольфрама. В качестве примера приведем 12-вольфрамосиликат натрия (см. гл. 6, рис. 6.20), бесцветные призматические кристаллы которого выделены из растворов вольфрамата натрия и силиката натрия в кислой среде:

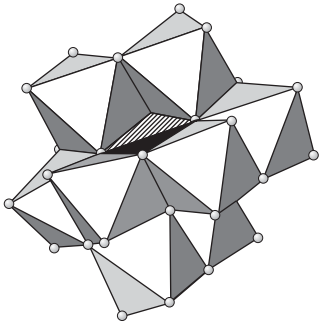
$$12Na_2WO_4 + Na_2SiO_3 + 22HNO_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow Na_4[SiW_{12}O_{40}] + 11H_2O + 22NaNO_3$$

Изучено много структур, производных от структуры Кеггина. Например, в структуре Доусона непосредственно соединены два фрагмента структуры Кеггина (рис. 19.6); такую структуру имеет 18-вольфрамодифосфат аммония. Зеленовато-желтые кристаллы этого вещества образуются при длительном кипячении раствора,



$[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$

Рис. 19.6. Структура Доусона



$[NiMo_9O_{32}]^{6-}$

Рис. 19.7. Структура Андерсона

содержащего 1 моль вольфрамата аммония и 4 моль фосфорной кислоты, и последующем охлаждении:

$$18Na_2WO_4 + 32H_3PO_4 \rightarrow Na_6[P_2W_{18}O_{62}] + 30NaH_2PO_4 + 18H_2O$$

Структуру Доусона можно описать как срощенные в единое геометрическое тело два аниона со структурой Кеггина, каждый из которых лишен одного из фрагментов M_3O_{10}.

Многие октаэдрические гетерополиметаллаты ряда 1 : 6 имеют структуру Андерсона, которую ученый ошибочно приписывал гептамолибдату. Соединения такого строения были получены позднее. Их синтез проводят из слегка подкисленных (pH 4–5) водных растворов. Гетероатом в этом случае находится в центре кольца, образованного из шести октаэдров $[MO_6]$, связанных общими ребрами. Так как катион гетероатома-металла оказывается в центре октаэдра из атомов кислорода, окраска соединений практически идентична окраске гексааквакомплексов этих металлов. Производной от структуры Андерсона (рис. 19.7), в которой гетероатом надежно изолирован в центре аниона, является структура 9-молибдоникелата(+4) аммония $(NH_4)_6[NiMo_9O_{32}] \cdot 6H_2O$, оранжево-красные кристаллы которого образуются при окислении ионов никеля пероксидом водорода в растворе гептамолибдата при pH 4–4,5:

$$9(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 7NiSO_4 + 7H_2O_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow 7(NH_4)_6[NiMo_9O_{32}] + H_2SO_4 + 6(NH_4)_2SO_4 + 6H_2O$$

Высокая устойчивость гетерополианиона и сильное экранирование гетероатома в этой структуре стабилизируют никель в неустойчивой степени окисления +4 и позволяют увидеть окраску гексааква-иона $[Ni(H_2O)_6]^{4+}$, не существующего в растворе.

Вниз по группе окислительные свойства соединений элементов шестой группы в высшей степени окисления убывают. Молибдаты

и особенно вольфраматы очень слабые окислители. Так, водород в момент выделения способен восстановить хром до степени окисления +2, молибден — до +3, вольфрам — только до +5. При нагревании горячих растворов металлатов(+6) с мочевиной восстанавливается только хром, превращаясь в оксогидроксид:

$$2Na_2CrO_4 + (NH_2)_2CO \rightarrow N_2 + 2CrOOH + 2NaOH + Na_2CO_3$$

Высокая окислительная активность хрома(+6) проявляется и в реакциях с пероксидом водорода. При действии пероксида водорода на разбавленный раствор хромата или дихромата происходит изменение окраски, связанное с образованием неустойчивого диперокcокомплекса хрома(+6), который при нагревании или просто при стоянии разлагается, выделяя кислород. Таким образом, хром(+6) выступает в роли гомогенного катализатора разложения пероксида водорода:

$$HCrO_4^- + 2H_2O_2 \rightarrow [CrO(O_2)_2(OH)]^- + 2H_2O$$

$$[CrO(O_2)_2(OH)]^- + 2H_2O \rightarrow HCrO_4^- + 2H_2O + O_2$$

В пероксохромате(+6) атом хрома находится в октаэдрическом окружении из двух η_2-пероксогрупп, гидроксида и оксогруппы, с которой он связан кратной связью. Если взаимодействие дихромата с пероксидом водорода проводить в присутствии диэтилового эфира, органический слой окрашивается в ярко-синий цвет. Такая окраска свойственна образующемуся диперокcосоединению $[CrO(O_2)_2(Et_2O)]$, именно оно и переходит в эфирный слой. При pH < 1 пероксокомплексы окисляют пероксид до кислорода, превращаясь в катионы хрома(+3). В щелочной среде происходит последовательное замещение четырех атомов кислорода в хромате на пероксогруппы и одноэлектронное восстановление хрома:

$$2K_2CrO_4 + 9H_2O_2 + 2KOH \rightarrow 2K_3CrO_8 + O_2 + 10H_2O$$

Твердый тетрапероксохромат(+5) может быть выделен в виде красно-коричневых кристаллов, которые неустойчивы даже при слабом нагревании. При подкислении он переходит в диперокcохромат(+6), который в щелочной среде восстанавливается пероксидом водорода до тетрапероксохромата(+5). Эти превращения сопровождаются изменением окраски и частичным каталитическим разложением пероксида водорода:

$$4[Cr(O_2)_4]^{3-} + 8H^+ + (4 - 2n)H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow 4[Cr(O)(O_2)_2(OH)]^- + (6 - 2n)H_2O_2 + nO_2$$

$$4[Cr(O)(O_2)_2(OH)]^- + (6 - 2n)H_2O_2 + 8OH^- \rightarrow$$
$$\rightarrow 4[Cr(O_2)_4]^{3-} + (12 + 2n)H_2O + nO_2$$

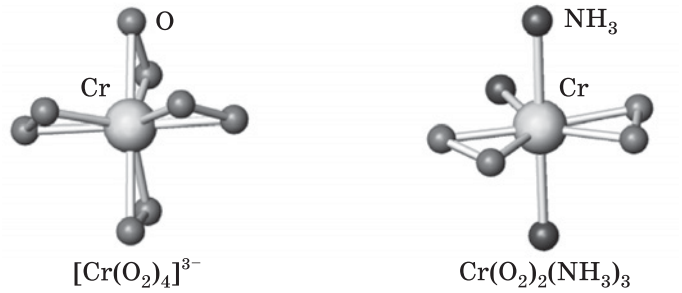


Рис. 19.8. Строение пероксидных соединений хрома

В присутствии аммиака происходит более глубокое восстановление хрома с образованием коричневых кристаллов диперокcотриамминхрома(+4) (рис. 19.8):

$$K_2CrO_4 + 3H_2O_2 + 3NH_3 \rightarrow Cr(O_2)_2(NH_3) + O_2 + 2H_2O + 2KOH$$

Молибден и вольфрам, подобно хрому, образуют пероксосоединения, в которых даже в щелочной среде они сохраняют высшую степень окисления:

$$MoO_3 + 2KOH + 4H_2O_2 \rightarrow K_2Mo(O_2)_4 + 5H_2O$$

По сравнению с хромом молибден и вольфрам имеют более высокое сродство к сере. Они образуют тиопроизводные, устойчивые даже в водном растворе. При пропускании сероводорода через аммиачный раствор молибдата или вольфрамата аммония образуется темно-красный раствор, из которого кристаллизуется тиометаллат $(NH_4)_2MS_4$. Тиомолибдат- и тиовольфрамат-анионы имеют тетраэдрическое строение и служат исходными веществами для других тиопроизводных. Например, в присутствии трисульфида аммония темно-красная окраска водного раствора тиомолибдата натрия меняется на темно-коричневую; из этого раствора в присутствии крупного однозарядного катиона алкиламмония кристаллизуется соль, в анионе которой атом молибдена координирует четыре η_2-бидентатные тетрасульфидные группы и один атом серы (рис. 19.9):

$$2NEt_4Cl + (NH_4)_2MoS_4 + 2(NH_4)_2S_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow (NEt_4)_2[MoS(S_4)_2] + 2NH_4Cl + NH_4HS + 3NH_3$$

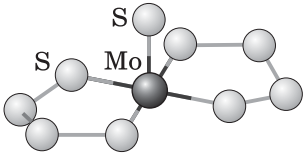


Рис. 19.9. Строение $[MoS(S_4)_2]^{2-}$

Тиометаллаты устойчивы в водном растворе в нейтральной и щелочной среде, а при подкислении разрушаются, превращаясь в трисульфиды.

19.4. Кислородные соединения элементов шестой группы в степенях окисления +4 и +5

Соединения хрома в степенях окисления +4 и +5 подобно хрому в высшей степени окисления, — типичные окислители, способные к диспропорционированию. Темно-зеленые порошки хроматов(+5) образуются при термолизе хроматов(+6) в инертной атмосфере в присутствии карбонатов, оксидов и гидроксидов металлов:

$$4K_2CrO_4 + 4KOH \rightarrow 4K_3CrO_4 + O_2 + 2H_2O$$

При спекании хроматов(+5) с оксидом хрома(+3) они переходят в изумрудно-зеленые хроматы(+4), например Ba_2CrO_4. Разлагаются водой и растворами кислот.

Оксид хрома(+4) CrO_2 — черный порошок со структурой рутила и металлической проводимостью; он используется в качестве магнитного рабочего вещества в записывающих устройствах. Это вещество образуется при термолизе соединений хрома (дихромата аммония — нагреванием на воздухе, нитрата хрома(+3), хромового ангидрида и др.) в присутствии кислорода при температуре около 400 °C. При более сильном нагревании оксид хрома(+4) разлагается, превращаясь в Cr_2O_3. При внесении CrO_2 в соляную кислоту выделяется хлор:

$$2CrO_2 + 8HCl \rightarrow 2CrCl_3 + Cl_2 + 4H_2O$$

Восстановление молибдатов и вольфраматов до низких степеней окисления протекает при pH < 6, т. е. в области существования изополисоединений. При действии на эти металлы восстановителей (сероводород, хлорид олова(+2), глюкоза, сернистый газ) образуются коллоидные растворы. Продукты восстановления молибдатов, называемые молибденовыми си́нями, окрашены в разные оттенки синего цвета. Растворимые формы сине́й представляют собой конденсированные в гигантские кольца частично восстановленные изополимолибдаты и вольфраматы, например $[Mo_{154}O_{448}(OH)_{14}(H_2O)_{70}]^{14-}$. Со временем они агрегируются с образованием аморфных оксогидроксидов Mo(+5, +6) переменного состава[1], которые условно записывают формулой Mo_5O_{14}:

$$5Na_2MoO_4 + SnCl_2 + 12HCl \rightarrow Mo_5O_{14} + Na_2[SnCl_6] + 8NaCl + 6H_2O$$

[1] Частичный заряд отдельных макроциклов компенсирован ионами щелочных металлов.

Си́ни устойчивы на воздухе и легко адсорбируются природными волокнами, окрашивая их в синий цвет. Они также образуются при восстановлении гетерополисоединений. Более глубокое восстановление, когда вместо цинка используют амальгаму натрия, приводит к изменению цвета си́ней на оливковый, а затем и на красный, который соответствует, например, оксогидроксиду $Mo_5O_7(OH)_8$.

Восстановление вольфраматов водородом или щелочным металлом приводит к образованию так называемых вольфрамовых бронз — частично восстановленных вольфраматов со структурой перовскита M_xWO_3, где $x < 1$, M — щелочной металл:

$$2Na_6H_2W_{12}O_{40} + 8H_2 \rightarrow 24Na_{0,5}WO_3 + 8H_2O$$

$$WO_3 + 0,3Na \rightarrow Na_{0,3}WO_3$$

Окраска вольфрамовых бронз зависит от содержания щелочного металла: при $x \approx 0,9$ — золотисто-желтая, при $x \approx 0,4 \div 0,6$ — красная, при $x \approx 0,26 \div 0,4$ — фиолетово-серая. Желтые и красные бронзы обладают не только металлическим блеском, но и металлической проводимостью. Металлические бронзы химически инертны, не растворяются в воде и не взаимодействуют даже с концентрированными растворами кислот, за исключением плавиковой. При нагревании на воздухе они окисляются до вольфрамата натрия. Для молибдена образование бронз не так характерно. Они менее устойчивы и получены восстановлением молибдатов при высоких давлениях.

При восстановлении гептамолибдата иодидом аммония в солянокислом растворе кристаллизуется светло-зеленый оксохлоропентамолибдат(+5) (рис. 19.10):

$$(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 8NH_4I + 35HCl \rightarrow$$
$$\rightarrow 7(NH_4)_2[MoOCl_5] + {}^7/_2\,I_2 + HI + 17H_2O$$

В воде это вещество гидролизуется, образуя желто-оранжевый раствор, в котором присутствуют гидратированные ионы $[Mo_2(\mu\text{-}O)_2O_2]^{2+}$. Диамагнетизм этих частиц указывает на наличие связи металл—металл. Димеры $Mo_2O_4^{2+}$ сохраняются и во многих комплексных соединениях молибдена(+5), например в $[Mo_2O_4(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^{2-}$.

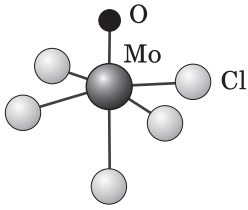


Рис. 19.10. Строение $[MoOCl_5]^{2-}$

Действие на раствор оксохлоропентамолибдата(+5) сероводородом приводит к образованию тиомолибденилкатионов $[Mo_2(\mu\text{-}S)_2O_2]^{2+}$, а затем к выпадению коричневого осадка сульфида молибдена(+5):

$$2K_2[MoOCl_5] + 5H_2S \rightarrow$$
$$\rightarrow Mo_2S_5\downarrow + 4KCl + 6HCl + 2H_2O$$

В 2011 г. опубликовано сообщение о синтезе ярко-синих кристаллов производного оксомолибдена(+5) $MoO(HSO_4)(SO_4)$ при растворении карбонила молибдена $Mo(CO)_6$ в серном ангидриде; атомы молибдена в этом веществе находятся в искаженных октаэдрах, соединенных посредством сульфатных и гидросульфатных мостиков в слои.

Диоксиды молибдена и вольфрама MO_2 имеют структуру рутила, которая искажена из-за взаимодействия металл–металл. Получают их восстановлением триоксидов водородом при 400–500 °С.

Восстановление молибдатов водородом в момент выделения и другими сильными восстановителями в кислой среде приводит к образованию красных растворов, содержащих ионы $[Mo_3O_4(H_2O)_9]^{4+}$. В структуре такой частицы атомы молибдена находятся в углах треугольника и связаны друг с другом оксомостиками. Аналогичные группировки сохраняются и в некоторых комплексных соединениях, например в оксалатомолибдате(+4), образующемся при внесении диоксида молибдена в раствор щавелевой кислоты и оксалата калия:

$$3MoO_2 + 2H_2C_2O_4 + K_2C_2O_4 + H_2O \rightarrow K_2[Mo_3O_4(C_2O_4)_3(H_2O)_3]$$

Примером моноядерного анионного комплекса молибдена(+4) служит октацианомолибдат(+4) калия, золотисто-желтые пластинчатые кристаллы которого получены восстановлением молибденового ангидрида гидразином в среде концентрированной соляной кислоты:

$$2MoO_3 + 16KCN + N_2H_5Cl + 7HCl \rightarrow$$
$$\rightarrow 2K_4[Mo(CN)_8] + N_2 + 8KCl + 6H_2O$$

Атом молибдена расположен в центре додекаэдра, образованного восемью цианидными группами. Два валентных электрона молибдена спарены, что обуславливает диамагнетизм этого вещества.

При восстановлении вольфраматов также могут быть получены растворы, содержащие ионы $[W_3O_4(H_2O)_9]^{4+}$, сходные по строению с аква-ионами молибдена(+4).

Дисульфиды молибдена (рис. 19.11) и вольфрама MS_2, образующиеся при термолизе тетратиометаллатов(+6) аммония, по внеш-

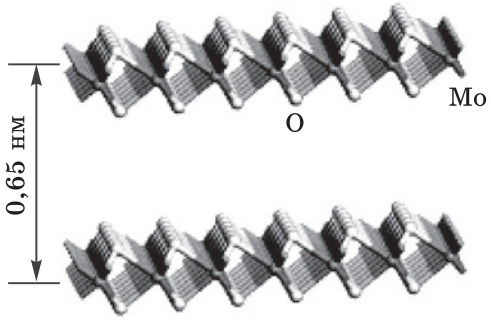


Рис. 19.11. Строение дисульфида молибдена MoS_2

нему виду похожи на графит. Эти вещества имеют слоистую структуру и обладают полупроводниковыми свойствами. Каждый слой образован конденсированными группировками $[MS_6]$. Взаимодействие между отдельными слоями очень слабое, поэтому смещение одного слоя относительно другого происходит легко, что определяет использование дисульфида молибдена в качестве сухой смазки в двигателях.

19.5. Кислородные соединения элементов шестой группы в степени окисления +3

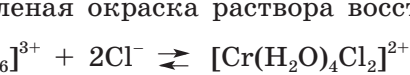
Для хрома независимо от его окружения степень окисления +3 наиболее устойчива — это тот энергетический минимум, к которому стремятся соединения хрома в любых других степенях окисления. Соединения молибдена и вольфрама в этой степени окисления, как правило, неустойчивы и проявляют восстановительные свойства. Стабилизация здесь может быть достигнута при образовании связей металл—металл, т. е. в кластерах, а в случае молибдена — и при комплексообразовании.

Оксид хрома(+3) Cr_2O_3 представляет собой грязно-зеленый тугоплавкий порошок ($t_{пл}$ 2435 °C) со структурой корунда. Подобно корунду, Cr_2O_3 практически не растворяется в растворах кислот и щелочей, а переходит в растворимое состояние лишь при кислотном (сплавление с гидросульфатами) или щелочном (сплавление с щелочами, карбонатами) вскрытии. В лаборатории Cr_2O_3 получают сплавлением дихроматов с серой:

$$K_2Cr_2O_7 + S \xrightarrow{t} Cr_2O_3 + K_2SO_4$$

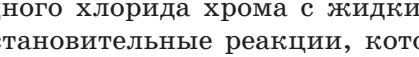
В соединениях хрома(+3) удачно сочетается высокая окислительно-восстановительная устойчивость и кинетическая инертность. В химии хрома(+3) преобладают октаэдрические комплексы с тремя неспаренными электронами на t_{2g}-орбиталях. Электронные переходы на вакантные e_g-орбитали обуславливают окраску всех соединений Cr(+3), а отсутствие вакантной t_{2g}-орбитали объясняет их инертность. В ионе $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ скорость обмена молекул воды — всего $4{,}5 \cdot 10^{-7}$ с$^{-1}$ при 25 °C. Благодаря такой инертности твердые гидраты хлорида хрома, например $CrCl_3 \cdot 6H_2O$, могут существовать в виде различных изомеров. Ион $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ имеет фиолетовую окраску, которую мы наблюдаем, например, в хромокалиевых квасцах $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. В качества реактива часто используют зеленую соль *транс*-$[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot H_2O$. При ее растворении в воде образуется зеленый раствор, который в течение

нескольких часов меняет окраску на фиолетовую вследствие замещения хлорид-иона во внутренней координационный сфере на молекулу воды. При введении в раствор хлорида натрия, а также при кипячении зеленая окраска раствора восстанавливается:



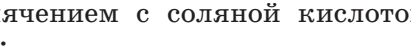
$$[Cr(H_2O)_6]^{3+} + 2Cl^- \rightleftarrows [Cr(H_2O)_4Cl_2]^{2+} + 2H_2O$$

Хром(+3) образует устойчивые октаэдрические комплексы. По причине инертности синтез многих из этих соединений не удается осуществить путем замещения одних лигандов другими. Так, при действии избытка аммиака на гидроксид хрома(+3) лишь незначительная часть ионов хрома переходит в раствор в виде аммиаката. Для получения карминово-красного хлорида хлоропентамминхрома(+3) $[Cr(NH_3)_5Cl]Cl_2$ используют либо взаимодействие безводного хлорида хрома с жидким аммиаком, либо окислительно-восстановительные реакции, которые, в отличие от реакций замещения, протекают без кинетических затруднений. Добавляя к свежеприготовленному раствору хлорида хрома(+2) избыток аммиака, получают аммиакат хрома(+2), который затем окисляют воздухом в присутствии хлорида аммония:



$$4[Cr(NH_3)_6]Cl_2 + O_2 + 4NH_4Cl \rightarrow$$
$$\rightarrow 2[(NH_3)_5Cr(OH)Cr(NH_3)_5]Cl_5\downarrow + 8NH_3 + H_2O$$

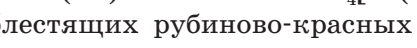
При этом выпадает красный осадок гидроксоаммиаката — родохромхлорида. Кипячением с соляной кислотой его переводят в конечный продукт:



$$[(NH_3)_5Cr(OH)Cr(NH_3)_5]Cl_5 + HCl \rightarrow 2[Cr(NH_3)_5Cl]Cl_2 + H_2O$$

При нагревании хромокалиевых квасцов с избытком роданида калия и последующем упаривании раствора образуется темно-красная кристаллическая масса, содержащая гексароданохромат(+3) калия $K_3[Cr(NCS)_6]$. В присутствии аммиака происходит замещение двух тиоцианатных лигандов и образуется *транс*-тетароданодиамминхромат(+3) аммония $NH_4[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]$ (соль Рейнеке) в виде блестящих рубиново-красных кристаллов, хорошо растворимых в воде.

Хром(+3) образует устойчивые комплексы с хелатирующими би- и полидентатными лигандами. Для получения триоксалатохромата(+3) калия также используют окислительно-восстановительную реакцию:



$$K_2Cr_2O_7 + 2K_2C_2O_4 + 7H_2C_2O_4 \rightarrow 2K_3[Cr(C_2O_4)_3] + 3CO_2\uparrow + 7H_2O$$

При охлаждении соль выделяется из раствора в виде темно-зеленых, почти черных кристаллов, в тонком слое на просвет кажущихся фиолетовыми.

При восстановлении дихромата калия избытком щавелевой кислоты в отсутствие дополнительных ионов калия образуется темно-красный раствор, из которого кристаллизуются пурпурно-красные кристаллы *транс*-изомера:

$$K_2Cr_2O_7 + 7H_2C_2O_4 \rightarrow 2K[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2] + 3CO_2\uparrow + 7H_2O$$

При длительном хранении или при нагревании растворы бисоксалатохроматов меняют цвет на сине-зеленый, и из них кристаллизуются триоксалатохроматы. В растворе бисоксалатохроматов(+3) *цис*- и *транс*-формы существуют в равновесии. Поэтому при добавлении щелочи к раствору *транс*-изомера образуется диядерный комплекс, в котором мостиковые OH-группы находятся в *цис*-положении (рис. 19.12):

$$2K[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2] + 2\,KOH \rightarrow K_4[Cr_2(OH)_2(C_2O_4)_4] + 2H_2O$$

При добавлении к солям хрома(+3) щелочных реагентов ($NH_3 \cdot H_2O$, Na_2CO_3, NaOH) выпадает объемистый грязно-фиолетовый осадок гидратированного оксида $Cr_2O_3 \cdot xH_2O$, который захватывает из раствора некоторое количество анионов. В учебной литературе его условно записывают как $Cr(OH)_3$. Это вещество проявляет амфотерные свойства, легко растворяясь как в кислотных, так и в щелочных растворах. Образующиеся при растворении гидроксида в едких щелочах изумрудно-зеленые растворы содержат анионы $[Cr(OH)_6]^{3-}$, со временем из них кристаллизуются гидроксокомплексы, например гексагидроксохромат(+3) натрия $Na_3[Cr(OH)_6]$. Химия водных растворов хрома(+3) находит близкие параллели с химией алюминия, но хром, в отличие от алюминия, сохраняет КЧ = 6 даже в щелочной среде.

У гидроксида хрома(+3) основные свойства выражены сильнее кислотных, поэтому при кипячении разбавленных растворов гидроксохроматов(+3) анионные формы полностью гидролизуются и выпадает осадок гидратированного оксида хрома(+3). В этом

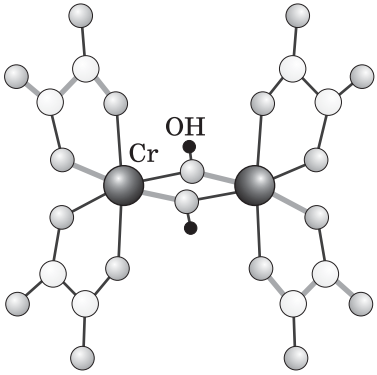
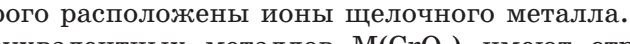


Рис. 19.12. Строение $[Cr_2(OH)_2(C_2O_4)_4]^{4-}$

состоит их отличие от алюминатов. Однако удобнее всего растворы хроматов(+3) разрушать путем пропускания сероводорода, сернистого или углекислого газа:



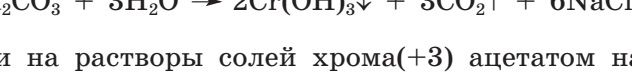
$$2Na_3[Cr(OH)_6] + 6CO_2 \rightarrow 2Cr(OH)_3\downarrow + 6NaHCO_3 + 3H_2O$$

Сплавлением оксида хрома(+3) с щелочами, карбонатами или оксидами получают хромиты, представляющие собой смешанные оксиды. Хромиты щелочных металлов $MCrO_2$ состоят из октаэдров CrO_6, объединенных общими ребрами в единый каркас, в пустотах которого расположены ионы щелочного металла. Многие хромиты двухвалентных металлов $M(CrO_2)_2$ имеют структуру шпинели. В них атомы M(+2) находятся в тетраэдрическом, а атомы Cr(+3) — в октаэдрическом окружении атомов кислорода. Такое строение имеет и природный минерал хрома хромистый железняк $FeCr_2O_4$.

Из водных растворов не удается получить соли хрома(+3) с анионами слабых кислот, так как при смешении кислых растворов солей хрома(+3) и щелочных растворов карбоната, сульфида или сульфита натрия происходит взаимное усиление гидролиза:

$$CrCl_3 + 3Na_2CO_3 + 3H_2O \rightarrow 2Cr(OH)_3\downarrow + 3CO_2\uparrow + 6NaCl$$

При действии на растворы солей хрома(+3) ацетатом натрия образуются растворы, из которых может быть выделен оксоацетат хрома(+3), построенный аналогично оксоацетату алюминия и некоторых других *d*-металлов (железа, марганца):

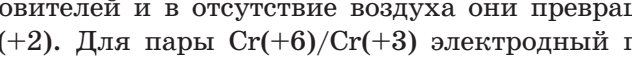


$$3CrCl_3 + 9CH_3COONa + 4H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow Cr_3O(CH_3COO)_7 \cdot 3H_2O + 9NaCl + 2CH_3COOH$$

Соединения хрома(+3) устойчивы в водных растворах как к окислению, так и к восстановлению. В кислой среде под действием сильных восстановителей и в отсутствие воздуха они превращаются в соли хрома(+2). Для пары Cr(+6)/Cr(+3) электродный потенциал имеет наибольшее значение в кислой среде, поэтому окисление солей хрома(+3) до хроматов и дихроматов проще осуществить в присутствии щелочи. При проведении реакции в щелочных водных растворах в качестве окислителей используют хлор, бром, гипохлорит натрия, пероксид водорода, оксид свинца(+4):

$$2Cr(OH)_3 + 3Br_2 + 10NaOH \rightarrow 2Na_2CrO_4 + 6NaBr + 8H_2O$$

а при сплавлении оксида хрома(+3) — пероксиды щелочных металлов, нитраты, хлораты, кислород:



$$2Cr_2O_3 + 4Na_2O_2 + O_2 \rightarrow 4Na_2CrO_4$$

$$Cr_2O_3 + KClO_3 + 2K_2CO_3 \rightarrow 2K_2CrO_4 + 2CO_2\uparrow + KCl$$

Процесс окисления идет через стадии образования хромат(+4)- и хромат(+5)-ионов.

В отличие от хрома кислородные соединения молибдена(+3) гораздо менее устойчивы, а для вольфрама(+3) вообще неизвестны. Так, молибден, в противоположность хрому, не образует простых солей, а аква-ионы $[Mo(H_2O)_6]^{3+}$ известны лишь в растворах, полученных после кислотного гидролиза комплексных соединений. Введением сульфата цезия из такого раствора удалось выделить светло-желтые кристаллы цезиймолибденовых квасцов $CsMo(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Содержащиеся в них ионы $[Mo(H_2O)_6]^{3+}$ имеют три неспаренных электрона и, подобно ионам $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, представляют собой правильный октаэдр. На воздухе кристаллы квасцов буреют из-за окисления молибдена.

Исходными веществами для синтеза большинства координационных соединений молибдена(+3) служат хлоридные комплексы, образующиеся при восстановлении молибдатов водородом в момент выделения или электролитически:

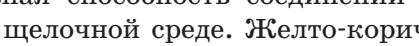
$$2Na_2MoO_4 + 22HCl + 3Zn \rightarrow$$
$$\rightarrow 2H_3[MoCl_6] + 3ZnCl_2 + 4NaCl + 8H_2O$$

Если реакцию вести в среде концентрированной соляной кислоты, образуется вишнево-красный раствор гексахлоромолибдата(+3) $[MoCl_6]^{3-}$, из которого легко кристаллизуется калийная или аммонийная соль $(NH_4)_3[MoCl_6]$. Эти вещества устойчивы при хранении в сухой атмосфере, но на влажном воздухе подвергаются гидролизу и окислению.

19.6. Кислородные соединения элементов шестой группы в степени окисления +2

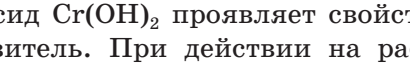
Соединения, содержащие ионы M^{2+}, характерны лишь для хрома. Молибден и вольфрам в степени окисления +2 образуют кластеры. Катион $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$, получаемый при взаимодействии металлического хрома с кислотами-неокислителями или при восстановлении подкисленных растворов солей хрома(+3) цинком, придает растворам ярко-синий цвет. Хром в нем имеет конфигурацию $t_{2g}^3 e_g^1$, соответствующую высокоспиновым комплексам. Ян-теллеровское искажение проявляется в понижении симметрии октаэдрического окружения. Один из d-электронов расположен на разрыхляющей e_g-орбитали, поэтому его потеря выгодна энергетически, так как приводит к образованию более устойчи-

вой электронной конфигурация $t_{2g}^3 e_g^0$. Именно этим объясняется тот факт, что соединения хрома(+2) — сильные восстановители, $E°(Cr^{3+}/Cr^{2+}) = -0{,}41$ В. Их синие растворы мгновенно окисляются кислородом воздуха:



$$4[Cr(H_2O)_6]^{2+} + O_2 + 4H^+ \rightarrow 4[Cr(H_2O)_6]^{3+} + 2H_2O$$

а в отсутствие окислителя медленно восстанавливают воду:



$$2CrSO_4 + 2H_2O \rightarrow 2Cr(OH)SO_4 + H_2\uparrow$$

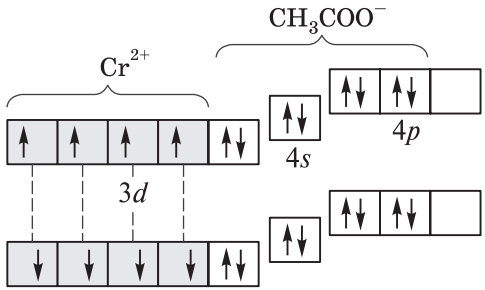
Восстановительная способность соединений хрома(+2) еще более усиливается в щелочной среде. Желто-коричневый осадок гидроксида хрома $Cr(OH)_2$, получаемый в инертной среде действием аммиака или щелочи на соли хрома(+2), не образует анионных форм, т. е. гидроксид $Cr(OH)_2$ проявляет свойства основания. Это мощный восстановитель. При действии на растворы солей хрома(+2) сульфидов, карбонатов, сульфитов в осадок выпадают средние соли.

Хром(+2) образует низкоспиновые комплексы с лигандами сильного поля — цианидом, дииминами. Эти комплексы интенсивно окрашены, магнитный момент составляет 2,74–3,40 мБ, связь Cr—L характеризуется существенной долей π-связывания. Примером служит цианидный комплекс $K_4[Cr(CN)_6]$, темно-синие кристаллы которого высаливаются спиртом из раствора ацетата хрома(+2) в концентрированном растворе цианида калия. При добавлении в растворы солей хрома(+2) концентрированного раствора ацетата натрия образуется красный осадок ацетата хрома:

$$2CrCl_2 + 4NaCH_3COO + 4H_2O \rightarrow Cr_2(CH_3COO)_4(H_2O)_2\downarrow + 4NaCl$$

Это вещество отличается от других солей хрома(+2) не только цветом, но и магнитными свойствами. Диамагнетизм ацетата хрома(+2) объясняются отсутствием у него неспаренных электронов, что свидетельствует о кластерном строении. Четверная связь Cr≡Cr образуется в результате объединения неспаренных 3*d*-электронов двух ионов хрома в четыре электронные пары, принадлежащие совместно обоим атомам (рис. 19.13). Это приводит к тому, что в ацетате расстояние Cr—Cr короче, чем в металлическом хроме. Вакантные орбитали ионов Cr^{2+} выступают в качестве акцепторов при образовании ковалентных связей с четырьмя бидентатными мостиковыми ацетатными группами и двумя молекулами воды. В образующейся частице все электроны спарены, т. е. она является диамагнитной.

Аналогичную структуру имеет и ацетат молибдена(+2), образующийся при действии на гексакарбонил $Mo(CO)_6$ ледяной ук-



Кратность связи Cr—Cr: 4
Гибридизация: dsp^2
Геометрия: квадрат

Рис. 19.13. Образование связи Cr—Cr в $Cr_2(CH_3COO)_4(H_2O)_2$

сусной кислотой. Это соединение, в отличие от ацетата хрома(+2) (рис. 19.14), при действии соляной кислоты на холоде образует фиолетовый раствор, из которого крупные катионы осаждают тетрахлородимолибдат(+2) $[Mo_2Cl_8]^{4-}$:

$$Mo_2(CH_3COO)_4 + 4KCl + 4HCl \rightarrow K_4[Mo_2Cl_8] + 4CH_3COOH$$

Атомы молибдена в этом кластере также связаны между собой четверной связью, но более прочной, чем в ацетате хрома. Благодаря кластерному строению это соединение, а также ацетаты хрома(+2) и молибдена(+2) лишь медленно окисляются на воздухе.

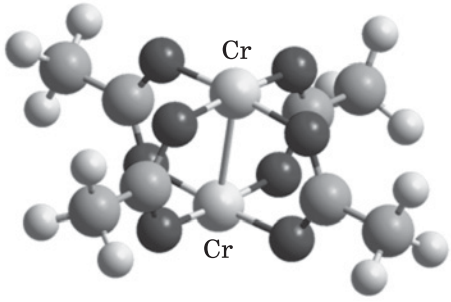


Рис. 19.14. Строение $Cr_2(CH_3COO)_4$

19.7. Галогениды и оксогалогениды

Взаимодействие металлов шестой группы с фтором приводит к образованию CrF_4 (а при повышенном давлении и CrF_5), MoF_6 и WF_6. Эти ковалентные галогениды легко гидролизуются водой. В высшей степени окисления хром образует устойчивые

оксофторид и оксохлорид. Оксохлорид хрома(+6), или хлористый хромил, CrO_2Cl_2 — темно-красная легколетучая жидкость ($t_{кип}$ 117 °C), дымящая на воздухе, растворимая в четыреххлористом углероде. Это вещество состоит из молекул, в которых атом хрома находится в центре тетраэдра. Его интенсивная окраска обусловлена полосой переноса заряда. Подобно другим ковалентным галогенидам, хромилхлорид энергично взаимодействует с водой, превращаясь в смесь кислот:

$$CrO_2Cl_2 + 2H_2O \rightarrow H_2CrO_4 + 2HCl$$

Хлористый хромил — сильный окислитель. В лаборатории его получают действием на смесь дихромата и хлорида калия концентрированной серной кислотой:

$$K_2Cr_2O_7 + 4KCl + 3H_2SO_4 \rightarrow 2CrO_2Cl_2 + 3K_2SO_4 + 3H_2O$$

Его также можно получить пропусканием тока хлороводорода над хромовым ангидридом:

$$CrO_3 + 2HCl \rightarrow CrO_2Cl_2 + H_2O$$

Хлорид хрома(+3) $CrCl_3$ образует фиолетовые кристаллы, практически нерастворимые в воде, а также в водных растворах кислот и щелочей. Такая инертность безводного галогенида хрома имеет кинетическую природу. В структуре этого вещества атомы хрома находятся в центре конденсированных октаэдров $[CrCl_6]$, образующих трехмерный каркас. При нагревании вещество сублимируется, причем в токе хлора его удается возогнать при более низкой температуре, чем в токе инертного газа. Это объясняется тем, что хром переходит в пар в виде неустойчивого тетрахлорида, который существует только в газовой фазе и разлагается при контакте со стенками реактора.

Для приготовления раствора хлорида хрома(+3) требуется добавить в воду небольшое количество соли хрома(+2) либо другого восстановителя, например цинка. При этом ионы Cr^{2+}, присутствующие в растворе, вступают во взаимодействие с ионами Cr^{3+} в узлах кристаллической решетки твердого $CrCl_3$:

$$Cr^{3+}(\text{кристаллы } CrCl_3) \underset{-\bar{e}}{\overset{+\bar{e}}{\rightleftarrows}} Cr^{2+}(\text{раствор})$$

В результате в воде оказываются химически инертные ионы трехвалентного хрома, а в узлах кристаллической решетки — лабильные ионы Cr^{2+}, которые без труда переходят в раствор.

Низшие галогениды молибдена и вольфрама, в отличие от соединений хрома, имеют кластерное строение, кратность связи металл—металл в них возрастает с увеличением числа *d*-электронов, т. е. с уменьшением степени окисления металла.

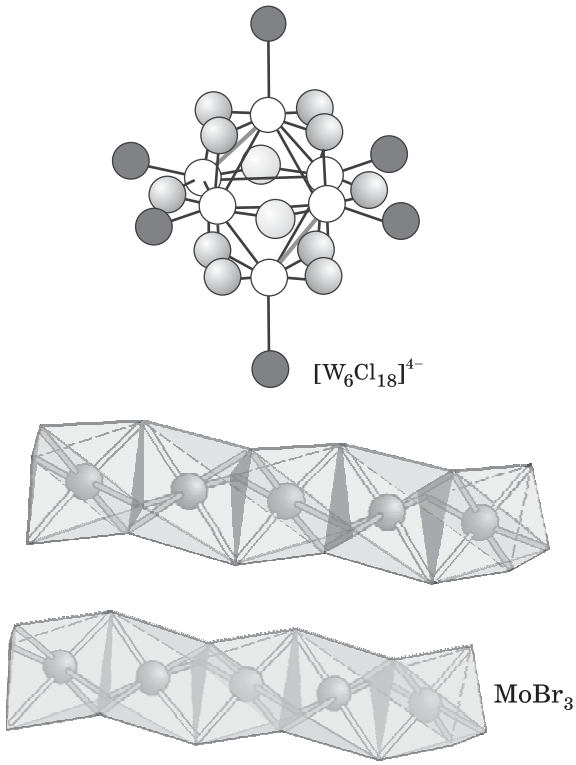


Рис. 19.15. Строение низших галогенидов молибдена и вольфрама

При взаимодействии молибдена с фосгеном образуются желтые кристаллы, которые лишь формально можно назвать дихлоридом молибдена (см. гл. 6, рис. 6.18):

$$6Mo + 6COCl_2 \rightarrow [Mo_6Cl_8]Cl_4 + 12CO$$

Изучение строения этого вещества показало, что оно содержит шестиядерные октаэдрические кластеры $[Mo_6Cl_8]^{4+}$. В каждом кластере — по два концевых и четыре мостиковых атома хлора, которые и связывают их в каркас. Прочность каркаса невелика: он разрушается при растворении вещества в спирте или эфире. Кластер $[Mo_6Cl_8]^{4+}$, напротив, устойчив благодаря наличию прочных связей металл–металл, в образовании которых участвуют 24 валентных электрона. Эти электроны называют *кластерными скелетными электронами* (КСЭ), чтобы отличить их от электронов, участвующих в связи Mo—Cl. В химических реакциях кластерный ион, не изменяясь, может переходить в другие соединения. Так, нитрат серебра при действии на спиртовый раствор дихлорида молибдена

$MoCl_2$ осаждает лишь внешнесферные анионы Cl^-, а кластерная группировка не затрагивается:

$$6MoCl_2 + 4AgNO_3 \rightarrow [Mo_6Cl_8](NO_3)_4 + 4AgCl$$

Дихлорид молибдена в воде не растворяется, но может быть переведен в раствор действием концентрированной соляной кислоты. В присутствии крупных катионов из раствора выделяются соли, анион которых представляет собой отдельный октаэдрический кластер $[Mo_6Cl_{14}]^{2-}$, каждый атом молибдена в нем дополнительно содержит по одному концевому атому хлора:

$$6MoCl_2 + 2CsCl \rightarrow Cs_2Mo_6Cl_{14}$$

Хлорид вольфрама(+2) WCl_2 построен аналогично дихлориду молибдена. При взаимодействии этого вещества с хлором при 100 °C образуется продукт состава WCl_3 (рис. 19.15). В структуре этого соединения присутствуют октаэдрические кластеры $[W_6Cl_{12}]^{6+}$, уже описанные ранее на примере ниобия и тантала (гл. 18), которые соединены шестью мостиками из атомов хлора. Аналогичное строение имеет и трибромид вольфрама, получаемый по реакции

$$6WBr_5 + 6H_2 \rightarrow [W_6Br_{12}]Br_6 + 12HBr$$

Образующийся из простых веществ трибромид молибдена (рис. 19.15) имеет другое строение. Его структура образована из цепей октаэдров $[MoBr_6]$, конденсированных общими гранями, взаимодействие между которыми дополнено связью металл—металл.

20. ЭЛЕМЕНТЫ СЕДЬМОЙ ГРУППЫ

20.1. Общая характеристика

У элементов седьмой группы Mn, Tc и Re d-подуровень заполнен наполовину: электронная конфигурация $(n-1)d^5ns^2$ (табл. 20.1). Энергия $3d$-орбиталей заметно отличается от энергии соседних подуровней, что дополнительно стабилизирует конфигурацию $3d^5$. Именно этим объясняется повышенная устойчивость марганца в степени окисления +2, которая выше, чем у его соседей по периоду. Для технеция и рения наиболее характерны соединения в высшей степени окисления. Сжатие d-подуровня приводит к уменьшению размеров d-орбиталей и ослаблению их перекрывания. Так, марганец в степени окисления +2, в отличие от хрома, не образует кластеров. Соединения со связью

Таблица 20.1. Свойства элементов седьмой группы и соответствующих простых веществ

Свойство	Mn	Tc	Re
Порядковый номер	25	43	78
Электронная конфигурация	$3d^54s^2$	$4d^55s^2$	$4f^{14}5d^56s^2$
Атомный радиус, пм	130	136	137
Первая энергия ионизации, эВ	7,44	7,28	7,88
Вторая энергия ионизации, эВ	15,64	15,26	16,71
Электроотрицательность по Оллреду–Рохову	1,60	1,36	1,46
Степень окисления[a]	2, 3, 4, (5), 6, 7	(2), 3, 4, 5, (6), 7	(2), 3, 4, 5, 6, 7
Температура плавления, °C	1245	2200	3180
Температура кипения, °C	2080	4600	5900
Плотность, г/см^3	7,43	11,49	21,03
Стандартный электродный потенциал $E°(M^{n+}/M^0)$, В	–1,18 ($n = 2$)	+0,40 ($n = 2$)	+0,3 ($n = 3$)

[a] В скобках указана неустойчивая степень окисления.

металл—металл играют существенную роль лишь в химии тяжелых элементов седьмой группы.

Вниз по группе атомный радиус заметно увеличивается от марганца к технецию; дальше, к рению, он меняется лишь незначительно, что объясняется лантаноидным сжатием.

Немонотонный характер изменения энергии ионизации — следствие влияния двух факторов. С одной стороны, при увеличении размера атома валентные электроны удаляются от ядра и энергия ионизации атома уменьшается (это и наблюдается в случае марганца и технеция). С другой стороны, у рения — элемента шестого периода — проявляется эффект «инертной» электронной пары, что и приводит к увеличению энергии ионизации от технеция к рению.

Марганец проявляет несколько степеней окисления: от отрицательных до максимальной, равной номеру группы (7 группа). В водных растворах в кислой среде устойчива степень окисления +2, в нейтральной и щелочной +3. В химии технеция и рения, наоборот, повышенной устойчивостью обладают соединения в высшей степени окисления. Поэтому марганец(+7) значительно более сильный окислитель по сравнению с технецием и рением и по окислительным свойствам даже превосходит соседний по периоду хром(+6).

Для марганца характерны КЧ = 4 и 6, в химии технеция и рения высокие координационные числа встречаются более часто, что объясняется большим радиусом. Это приводит к тому, что формы и свойства соединений 4*d*- и 5*d*-элементов седьмой группы значительно отличаются от марганца. Вниз по группе увеличивается устойчивость высшей степени окисления и уменьшается устойчивость низких степеней окисления. Благодаря *d*–*d*-перекрыванию многие соединения Tc(+3) и Re(+3) стабилизированы кратными связями металл—металл, что уменьшает их восстановительную активность.

При восстановлении хлорида марганца(+2) угарным газом в метаноле образуется раствор, из которого выделяются желтые кристаллы карбонила. Простейшая формула этого вещества $Mn(CO)_5$ соответствует свободному радикалу, что не согласуется с правилом Сиджвика, согласно которому в карбонилах переходный металл стремится приобрести 18-электронную оболочку. Молекула карбонила марганца представляет собой двухъядерный кластер со связью металл–металл (рис. 20.1). Аналогично построены карбонилы технеция и рения.

Марганец — один из самых распространенных в земной коре переходных элементов, уступая лишь железу и титану. Минералы марганца представлены оксидами, оксогидроксидами и солями,

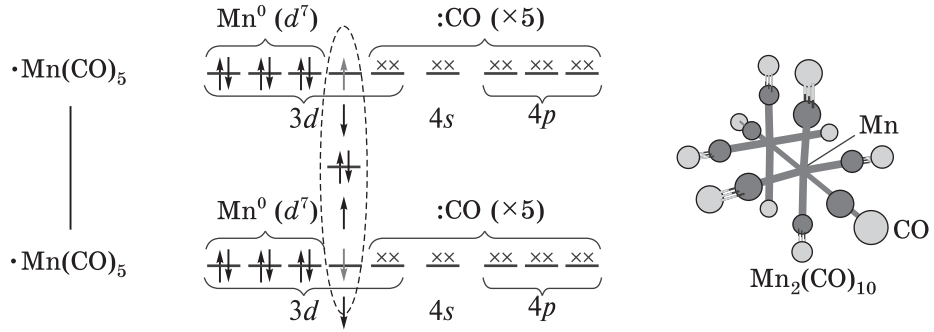


Рис. 20.1. Строение карбонила марганца

в которых марганец находится в степенях окисления от +2 до +4: пиролюзит MnO_2, гаусманит Mn_3O_4, браунит Mn_2O_3, родохрозит $MnCO_3$. Напротив, рений — редкий и рассеянный элемент, а технеций вообще не имеет стабильных изотопов, и наиболее долгоживущий его изотоп ^{98}Tc является β-излучателем с периодом полураспада $4{,}2 \cdot 10^6$ лет.

20.2. Простые вещества

20.2.1. Физические свойства

Марганец, технеций и рений — серебристо-белые тугоплавкие металлы. Их температуры плавления резко повышаются от марганца к рению, что обусловлено усилением ковалентного взаимодействия с увеличением размеров *d*-орбиталей.

Технеций и рений имеют гексагональную решетку аналогично магнию. В отличие от них марганец образует четыре полиморфные кубические модификации, которые последовательно переходят одна в другую при повышении температуры. При комнатной температуре устойчив α-Mn со сложной кубической структурой, содержащей 58 атомов в элементарной ячейке (рис. 20.2).

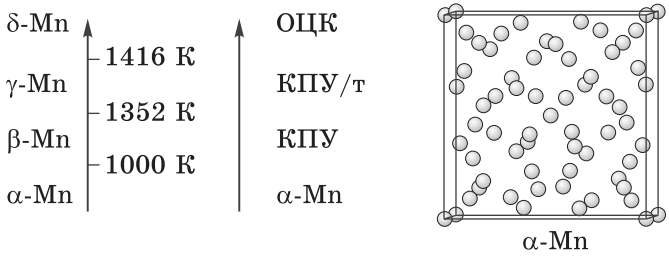


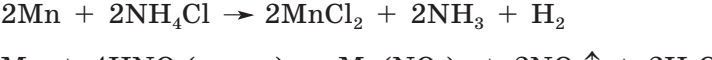
Рис. 20.2. Полиморфные модификации марганца и структура α-Mn

При нагревании стабильная α-модификация превращается в β-Mn с примитивной кубической решеткой. Такая структура при быстром охлаждении может сохраняться и при комнатной температуре. При дальнейшем нагревании решетка металла претерпевает последовательные изменения и переходит сначала в кубическую, затем в гранецентрированную, а потом в объемоцентрированную кубическую.

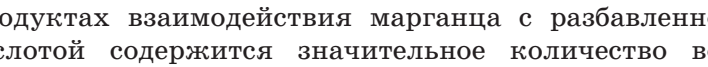
Плотность марганца близка к плотности железа, технеций немного тяжелее свинца, рений уступает по плотности только платиновым металлам шестого периода.

20.2.2. Химические свойства

По химической активности марганец значительно превосходит технеций и рений — благодаря повышенной устойчивости d^5-конфигурации он ближе к металлам второй группы, чем к другим переходным элементам. Так, в электрохимическом ряду напряжений марганец расположен между магнием и цинком. Мелкий порошок металла самовоспламеняется на воздухе уже при 450 °C, превращаясь в оксид Mn_3O_4. Марганец вытесняет водород из воды, легко растворяется в кислотах и даже в водном растворе хлорида аммония; кислоты-окислители переводят металл лишь в соединения марганца(+2):

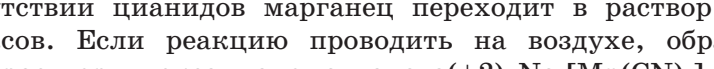


$$2Mn + 2NH_4Cl \rightarrow 2MnCl_2 + 2NH_3 + H_2$$



$$Mn + 4HNO_3(\text{конц.}) \rightarrow Mn(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$$

В продуктах взаимодействия марганца с разбавленной азотной кислотой содержится значительное количество водорода. В присутствии цианидов марганец переходит в раствор в виде комплексов. Если реакцию проводить на воздухе, образуются желтые растворы гексацианоманганата(+2) $Na_4[Mn(CN)_6]$, а в отсутствие внешнего окислителя наблюдается выделение водорода:

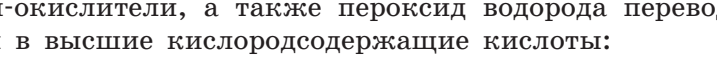


$$Mn + 6NaCN + H_2O \rightarrow Na_5[Mn(CN)_6] + NaOH + {}^1/_2H_2\uparrow$$

В этом бесцветном растворе присутствуют октаэдрические комплексы марганца(+1). Данная степень окисления нетипична для 3*d*-металлов.

С неметаллами марганец взаимодействует лишь при нагревании: с азотом образует нитрид Mn_3N_2, с серой — сульфид MnS, с углеродом — карбиды Mn_7C_3, Mn_3C, Mn_5C_2, с хлором, бромом и иодом — дигалогениды MnX_2, с фтором — смесь фторидов MnF_2 и MnF_3. Фосфид марганца MnP_4 образуется из простых веществ; он состоит из слоев, образованных конденсированными октаэдрами $[MnP_6]$.

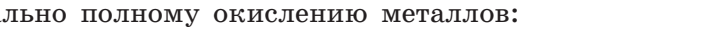
Технеций и рений по свойствам близки друг к другу, но гораздо менее активны, чем марганец. Так, они устойчивы к действию воды, водных растворов кислот-неокислителей и щелочей. Кислоты-окислители, а также пероксид водорода переводят эти металлы в высшие кислородсодержащие кислоты:



$$Tc + 7HNO_3(конц.) \rightarrow HTcO_4 + 7NO_2\uparrow + 3H_2O$$

$$2Re + 7H_2O_2 \rightarrow 2HReO_4 + 6H_2O$$

Окислительное сплавление с щелочами также приводит к максимально полному окислению металлов:

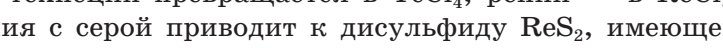


$$4Re + 4KOH + 7O_2 \rightarrow 4KReO_4 + 2H_2O$$

При сгорании на воздухе технеций и рений образуют высшие оксиды M_2O_7, в фторе — гексафториды MF_6. При нагревании в хлоре технеций превращается в $TcCl_4$, рений — в $ReCl_5$. Реакция рения с серой приводит к дисульфиду ReS_2, имеющему кластерное строение.

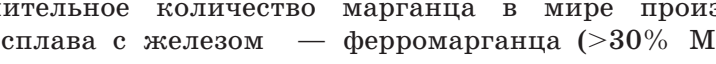
20.2.3. Получение и применение

Значительное количество марганца в мире производится в виде сплава с железом — ферромарганца (>30% Mn). Этот сплав получают восстановлением смеси пиролюзита и гематита коксом:



$$MnO_2 + Fe_2O_3 + 5C \rightarrow Mn + 2Fe + 5CO$$

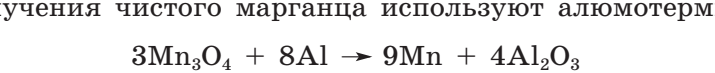
Для получения чистого марганца используют алюмотермию:



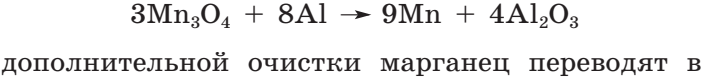
$$3Mn_3O_4 + 8Al \rightarrow 9Mn + 4Al_2O_3$$

Для дополнительной очистки марганец переводят в раствор действием серной кислоты, а затем выделяют на катоде электролизом. Особо чистый металл получают вакуумной сублимацией. Технеций не извлекают из природных минералов, а выделяют из отходов ядерного топлива — в продуктах деления урана его около 6%.

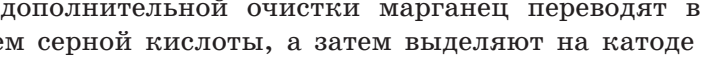
Рений — один из самых дорогих и наименее востребованных металлов. Его ежегодное производство составляет всего 60 т. Источником рения служат молибденовые сульфидные руды. При обжиге такой руды содержащийся в ней рений переходит в газовую фазу в виде высшего оксида, который улавливают, переводят в перренат аммония и восстанавливают водородом:



$$4ReS_2 + 15O_2 \rightarrow 2Re_2O_7 + 8SO_2$$



$$Re_2O_7 + 2NH_3 + H_2O \rightarrow 2NH_4ReO_4$$



$$2NH_4ReO_4 + 4H_2 \rightarrow 2Re + N_2 + 8H_2O$$

Ферромарганец идет на производство инструментальных и конструкционных сталей высокой ударной стойкости для нужд тяжелого машиностроения. В технике используют и марганцевые бронзы — сплавы марганца с цветными металлами. Соли марганца(+2) входят в состав микроудобрений. Диоксид марганца находит применение в электрохимических элементах, перманганат калия — как промышленный окислитель.

Соединения технеция необходимы в медицинской диагностике. Для этих целей служит изотоп ^{99m}Tc, образующийся при возбуждении технеция-99 и в отличие от него излучающий γ-лучи. За несколько часов он переходит в технеций-99, являющийся чисто β-излучателем, и постепенно выводится из организма. На основе рения изготавливают катализаторы для нефтехимической промышленности. Чистый металл служит компонентом жаропрочных и тугоплавких сплавов для реактивных и турбореактивных авиационных двигателей, находит применение в современной электротехнике и измерительных приборах.

20.3. Общий обзор кислородных соединений марганца. Оксиды

В водных растворах устойчивы соединения марганца во всех положительных степенях окисления — от +1 (цианидный комплекс) до +7 (перманганат). Сравнение окислительно-восстановительной активности соединений марганца в отсутствие лигандов сильного поля наглядно представлено на диаграмме (рис. 20.3), где наиболее устойчивым формам соответствуют минимумы или точки, находящиеся ниже прямой, соединяющей соседние формы. Так, в кислой среде соли марганца(+2) устойчивы на воздухе, а при повышении pH образуется гидроксид марганца(+2), который легко окисляется кислородом. В щелочной среде устойчивы формы, содержащие марганец в более высоких степенях окисления +3, +4, +6. Степень окисления +5 при любом pH неустойчива к диспропорционированию. Окислительная активность соединений марганца в любых степенях окисления от +3 до +7 оказывается существенно более высокой в кислотной среде. С повышением степени окисления марганца окислительная активность формы демонстрирует тенденцию к увеличению.

Марганец образует большое число соединений с кислородом. Наряду с оксидами, в которых он находится в степенях окисления +2, +3, +4, +7, известно несколько смешанных оксидов марганца (например, Mn_3O_4). При увеличении степени окисления

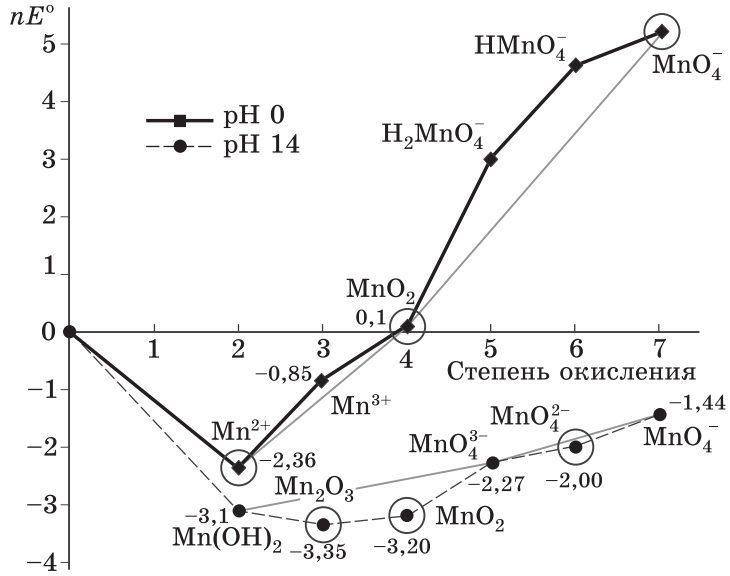


Рис. 20.3. Диаграмма Фроста для марганца

возрастает ковалентный характер связи Mn—O, происходит ослабление основных и усиление кислотных свойств, уменьшение термической устойчивости. Так, оксид марганца(+2) имеет преимущественно основный, а высший оксид марганца — преимущественно кислотный характер. Оксиды марганца в промежуточных степенях окисления амфотерны.

Высший оксид марганца, или марганцевый ангидрид Mn_2O_7, представляет собой густую летучую гигроскопичную маслянистую жидкость темно-красного цвета, в отраженном свете кажущуюся зеленой с металлическим блеском. Вещество очень неустойчиво: разлагается со взрывом не только при нагревании выше 55 °C, но и при сотрясении, а также при контакте с органическими веществами. Оксид Mn_2O_7 — редкий пример оксида металла с молекулярным строением.

Диоксид марганца MnO_2 — черно-коричневый порошок, нерастворимый в воде. Он имеет несколько модификаций, построенных из октаэдров $[MnO_6]$, соединенных вершинами и ребрами в ленты. Самое простое строение имеет пиролюзит (α-модификация), структура которого может быть представлена как результат сочленения одинарных лент из октаэдров $[MnO_6]$, при этом образуются пустые каналы с сечением в один октаэдр, что соответствует структурному типу рутила. Идеальная структура γ-модификации (рамсделлит) содержит двойные ленты из октаэдров $[MnO_6]$, образующих кана-

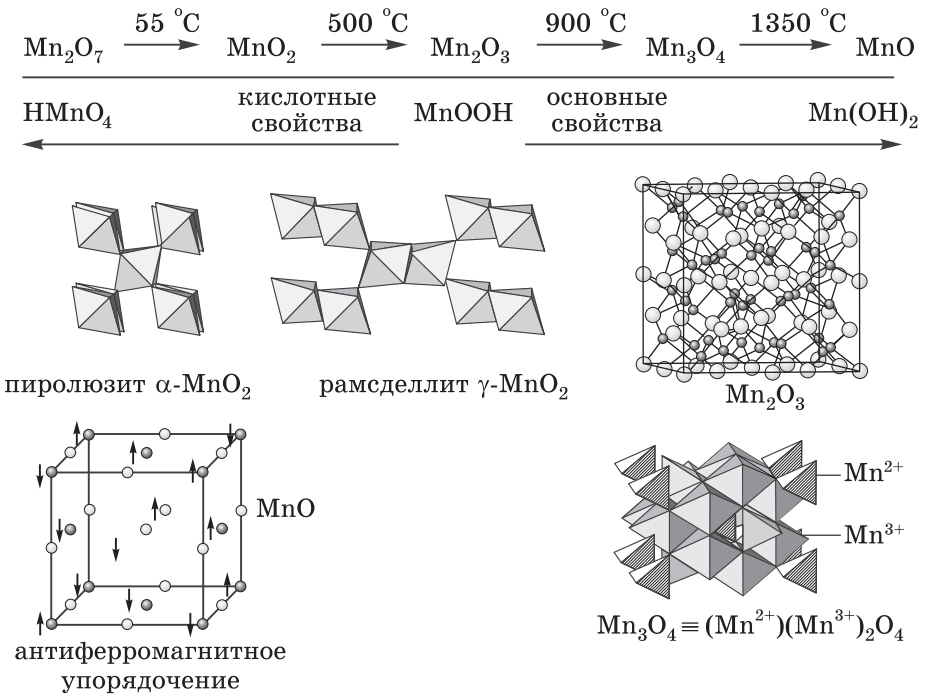


Рис. 20.4. Взаимные превращения оксидов марганца

лы размером в два октаэдра. Стабильность структуры рамсделлита обеспечивают гидроксогруппы, удерживающие октаэдры вокруг центральной полости. Именно это и обуславливает отклонение состава природного минерала рамсделлита от стехиометрии: известны модификации, содержащие более развитые каналы, удерживаемые расположенными в них посторонними ионами и молекулами воды. Все они при нагревании переходят в пиролюзит, в котором размер каналов наименьший.

В широком интервале температур устойчив оксид Mn_3O_4 (рис. 20.4) — черный порошок со структурой шпинели $Mn^{2+}Mn_2^{3+}O_4$ (минерал гаусманит). Структуру шпинели имеет и одна из модификаций оксида марганца(+3) Mn_2O_3.

Низший оксид MnO представляет собой тугоплавкий серо-зеленый кристаллический порошок со структурой NaCl, при комнатной температуре это вещество — парамагнетик. При охлаждении до 120 К происходит магнитное упорядочение: магнитные моменты ионов марганца антипараллельны и электронные спины соседних атомов спарены — вещество становится антиферромагнетиком. Температура, при которой возникает магнитное упорядочение, называют *температурой Нееля*.

20.4. Кислородные соединения элементов седьмой группы в высшей степени окисления

В химии кислородных соединений металлов седьмой группы высшая степень окисления +7 представлена высшими оксидами, оксофторидами, кислородсодержащими кислотами и их производными. В этих соединениях марганец и его аналоги из седьмой группы находятся в тетраэдрическом окружении из четырех атомов кислорода, которое стабилизировано π-связыванием. Для рения известны соединения, в которых этот элемент имеет более высокие координационные числа, например ортоперренат натрия Na_5ReO_6, изоструктурный ортопериодату.

Марганцевая, технециевая и рениевая кислоты HMO_4 известны только в водных растворах, но гидраты (оксониевые соли) выделены в индивидуальном виде. Это сильные минеральные кислоты, водные растворы которых получают по обменным реакциям:

$$2KMnO_4 + H_2SiF_6 \rightarrow K_2SiF_6\downarrow + 2HMnO_4$$

Интенсивная малиновая окраска перманганатов объясняется полосами переноса заряда, закрывающими всю зеленую и желтую (500–600 нм) область спектра, но пропускающими синий, фиолетовый и красный свет. Пертехнетаты и перренаты бесцветны, однако технециевая кислота образует розово-красные кристаллы. Растворимость солей щелочных металлов уменьшается с увеличением радиуса катиона (рис. 20.5).

Перманганаты неустойчивы к нагреванию в отличие от пертехнетатов и перренатов ($KReO_4$: $t_{кип}$ 1370 °C). Одним из продуктом термолиза перманганата калия при 200 °C является манганат(+6) калия:

$$2KMnO_4 \rightarrow K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2\uparrow$$

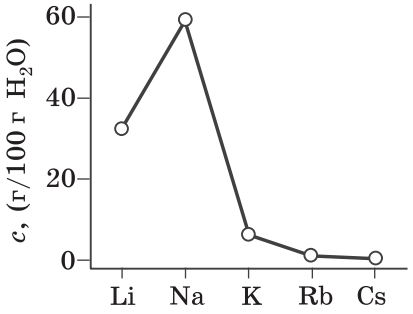


Рис. 20.5. Растворимость перманганатов 1 группы в воде (20 °C)

Дальнейшее увеличение температуры приводит к последовательному образованию манганатов(+5) и (+4).

Перманганат-ионы — сильные окислители. Наиболее сильными окислительными свойствами они обладают в кислотной среде, где восстанавливаются до ионов Mn^{2+}:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \quad E^\circ = 1{,}51\ \text{В (pH 0)}$$

В нейтральной и слабощелочной среде перманганат превращается в диоксид марганца, выпадающий из раствора в виде бурого осадка:

$$MnO_4^- + 2H_2O + 3\bar{e} \rightarrow MnO_2 + 4OH^- \quad E^\circ = 1{,}15\ \text{В (pH 7)}$$

В сильнощелочной среде (pH > 12,5) образуется изумрудно-зеленый манганат, устойчивый при pH > 14:

$$MnO_4^- + \bar{e} \rightarrow MnO_4^{2-} \quad E^\circ = 0{,}56\ \text{В (pH 14)}$$

Нейтральный раствор перманганата при хранении постепенно окисляет воду, выделяя из нее кислород и превращаясь в диоксид марганца. Этот процесс активируется фотохимически, поэтому для его предотвращения растворы перманганата в лаборатории хранят в затемненных склянках.

При кипячении щелочных растворов перманганатов также наблюдается окисление воды, но в этих условиях устойчивым оказывается манганат(+6):

$$4KMnO_4 + 4KOH \rightarrow 4K_2MnO_4 + 2H_2O + O_2\uparrow$$

В безводных серной и фосфорной кислотах перманганат калия и оксид марганца(+7) образуют оливково-зеленые растворы, содержащие катионы триоксомарганца(+7) MnO_3^+, стабилизированные анионами $HS_3O_{10}^-$. Катионную форму удается стабилизировать введением в раствор фторид-ионов. Безводный оксофторид MnO_3F зеленого цвета получен из фторсульфоновой кислоты.

Таким образом, в ряду тетраэдрических оксоанионов 3*d*-металлов в высшей степени окисления при движении по периоду (VO_4^{3-}, CrO_4^{2-}, MnO_4^-) по мере уменьшения радиуса металла и увеличения его степени окисления происходит последовательное возрастание доли π-связывания, которое приводит к возрастанию силы кислоты и смещению области существования катионных форм к более низким значениям pH. Окислительная активность оксоанионов в этом ряду возрастает, достигая максимума на перманганате.

Пертехнетаты и перренаты, в отличие от иона перманганата, устойчивы в щелочных растворах и характеризуются слабыми окислительными свойствами. Так, при действии на подкисленные растворы пертехнетатов и перренатов сероводорода выпадают черные осадки высших сульфидов:

$$2NaReO_4 + 7H_2S + H_2SO_4 \rightarrow Re_2S_7\downarrow + Na_2SO_4 + 8H_2O$$

Водород в момент выделения в щелочном этанольном растворе превращает перренат в гидридный комплекс рения(+7).

Бесцветные диамагнитные кристаллы Na_2ReH_9 получают восстановлением перрената металлическим натрием в этаноле без доступа воздуха:

$$NaReO_4 + 18Na + 13EtOH \rightarrow Na_2ReH_9 + 4NaOH + 13EtONa$$

Нонагидридоренат(+7) натрия представляет собой бесцветные кристаллы, растворимые в воде, но устойчивые в растворе лишь в присутствии щелочи. Этот комплексный ион имеет структуру тригональной призмы, над каждой прямоугольной гранью которой расположены дополнительные атомы водорода. Связи Re—H в комплексе ковалентные, так как образуются в результате перекрывания заполненных орбиталей гидрид-иона с вакантными *d*-орбиталями рения. Аналогичное соединение известно и для технеция, но оно менее устойчиво.

При сохранении тетраэдрической геометрии оксометаллат(+7)-иона с ростом атомного радиуса вниз по группе происходит ослабление π-связывания, что приводит к уменьшению силы и окислительной активности высших кислородсодержащих кислот.

Окислительные свойства пертехнатов и перренатов в водных растворах проявляются лишь в кислой среде под действием сильных восстановителей:

$$2KReO_4 + 6KI + 16HCl \rightarrow 2K_2ReCl_6 + 4KCl + 3I_2 + 8H_2O$$

$$2HReO_4 + 7SnCl_2 + 28HCl \rightarrow 2Re + 7H_2SnCl_6 + 8H_2O$$

20.5. Соединения марганца в степени окисления +5 и +6

Оксиды и гидроксиды марганца(+5) и (+6) неизвестны. Марганец в этих степенях окисления существует в форме тетраэдрического тетраоксоманганат-иона MnO_4^{n-}, стабилизированного π-связыванием. Исторически манганаты(+5), например K_3MnO_4, называют гипоманганатами, а манганаты(+6) (K_2MnO_4) — манганатами, в отличие от манганатов(+7) ($KMnO_4$) — перманганатов. Степень π-связывания и, следовательно, кратность связи Mn—O возрастает по мере увеличения степени окисления марганца. Все оксоманганаты имеют яркую окраску, зависящую от степени окисления: гипоманганаты — синие, манганаты — зеленые. Хотя в обоих ионах содержатся неспаренные электроны, окраска этих соединений обусловлена не *d*–*d*-переходами, а интенсивной полосой переноса заряда, подобно перманганатам.

Манганаты(+6) устойчивы в водном растворе и расплаве в сильнощелочных средах. Поэтому именно они оказываются конечными продуктами щелочного окислительного сплавления оксидов марганца при невысоких температурах:

$$Mn_3O_4 + 6KOH + {}^5/_2O_2 \rightarrow 3K_2MnO_4 + 3H_2O$$

$$3MnO_2 + 6KOH + KClO_3 \rightarrow 3K_2MnO_4 + KCl + 3H_2O$$

Высокотемпературное окисление заканчивается на стадии гипоманганита вследствие термолиза манганатов(+6):

$$3K_2MnO_4 \xrightarrow{500–850\ ^\circ C} 2K_3MnO_4 + MnO_2 + O_2$$

Термическая устойчивость оксоманганатов, таким образом, последовательно возрастает при понижении степени окисления марганца. Твердые соли устойчивы при хранении, однако на влажном воздухе или в воде диспропорционируют:

$$3K_2MnO_4 + 2H_2O \rightarrow 2KMnO_4 + MnO_2 + 4KOH$$

Реакция сопровождается изменением окраски с зеленой на фиолетовую и ускоряется при подкислении:

$$3K_2MnO_4 + 2CO_2 \rightarrow 2KMnO_4 + MnO_2 + 2K_2CO_3$$

Расчет показывает, что манганат(+6) устойчив в водном растворе при pH > 14, а гипоманганат(+5) — при охлаждении и еще в более щелочной среде. Даже сильнощелочные растворы гипоманганатов неустойчивы при комнатной температуре именно вследствие диспропорционирования, протекающего с участием молекул воды. Стабилизация гидроксид-анионами в виде соли $Na_3MnO_4 \cdot 0{,}25NaOH \cdot 12H_2O$, синтез которой приведен в практических руководствах, позволяет получить продукт, устойчивый к диспропорционированию всего в течение нескольких часов.

$$2KMnO_4 + 2Na_2SO_3 + 6NaOH + 2H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow 2Na_3MnO_4 + 2Na_2SO_4 + 2KOH$$

Манганаты изоморфны сульфатам и хроматам, поэтому соли бария и свинца имеют низкую растворимость. Зеленый осадок манганата бария легко образуется по обменной реакции.

Манганаты — окислители по силе примерно такие же, как перманганаты:

$$4K_2MnO_4 + K_2S + 4H_2O \rightarrow 4MnO_2 + 8KOH + K_2SO_4$$

Восстановительные свойства они проявляют только в реакциях с галогенами (хлором, бромом), что раньше использовалось для получения перманганата в лабораторных условиях:

$$K_2MnO_4 + Cl_2 \rightarrow 2KMnO_4 + KCl$$

В настоящее время перманганат получают анодным окислением манганатов или марганца.

Восстановлением раствора перманганата калия в хлорсульфоновой кислоте сернистым газом при –60 °С получили хлорангидрид марганцевой кислоты — оксохлорид марганца(+6). Это вещество представляет собой неустойчивую ($t_{разл}$ –30 °С) коричневую жидкость, которая распадается при попадании в воду:

$$2KMnO_4 + SO_2 + 4HSO_3Cl \rightarrow 2KHS_2O_7 + H_2SO_4 + 2MnO_2Cl_2$$

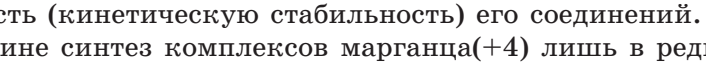
$$3MnO_2Cl_2 \rightarrow 3MnO_2 + 3Cl_2 \text{ (в воде)}$$

20.6. Соединения марганца в степени окисления +4

Степень окисления +4 марганца требует своих подходов к стабилизации. С одной стороны, тетраоксоманганат(+4)-ион, т. е. форма, типичная для более высоких степеней окисления марганца, неустойчива из-за высокой окислительной активности и слабого π-связывания. С другой стороны, катионные формы также неустойчивы как к гидролизу вследствие высокого заряда, так и к окислению воды. Поэтому соединений марганца(+4) известно сравнительно немного — это различные формы диоксида MnO_2, а также комплексы и гетерополиксометаллаты.

Наличие у марганца(+4) трех *d*-электронов обуславливает инертность (кинетическую стабильность) его соединений. По этой же причине синтез комплексов марганца(+4) лишь в редких случаях удается провести путем обменных реакций, как правило, для этого требуются окислительно-восстановительные превращения. Большинство комплексов Mn(+4) — октаэдрические.

Наиболее устойчивым соединением марганца(+4), безусловно, является диоксид MnO_2, который способен захватывать молекулы воды, не образуя гидроксида. О его амфотерности можно судить косвенно по наличию как катионных, так и анионных форм. Ионы гексааквамарганца(+4) $[Mn(H_2O)_6]^{4+}$, подобно другим четырехзарядным гексааква-катионам 3*d*-металлов, в водных растворах неустойчивы вследствие необратимого гидролиза и высокой окислительной активности. Однако об их окраске можно судить по цвету других соединений, содержащих марганец(+4) в октаэдрическом поле из атомов кислорода. Примерами служат периодат, образующийся при добавлении сульфата марганца(+2) к подкисленному раствору тригидропериодата натрия:



$$MnSO_4 + 2Na_2H_3IO_6 \rightarrow NaMnIO_6\downarrow + NaIO_3 + Na_2SO_4 + 3H_2O$$

и 9-молибдоманганат(+4) аммония $(NH_4)_6MnMo_9O_{32} \cdot 6H_2O$ (рис. 20.6), получаемый из гептамолибдата, перманганата калия и перокси-

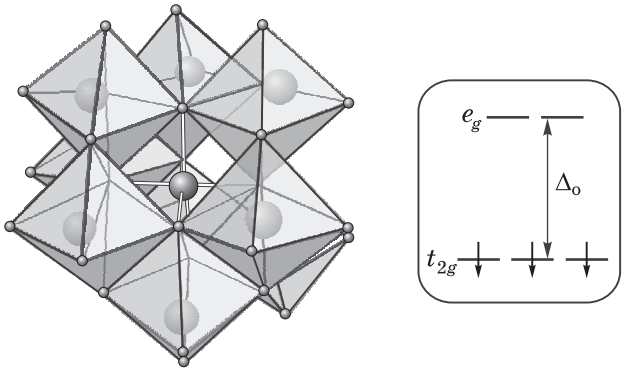


Рис. 20.6. Строение 9-молибдоманганат(+4)-аниона

да водорода. Эти вещества представляют собой оранжево-красные кристаллические порошки.

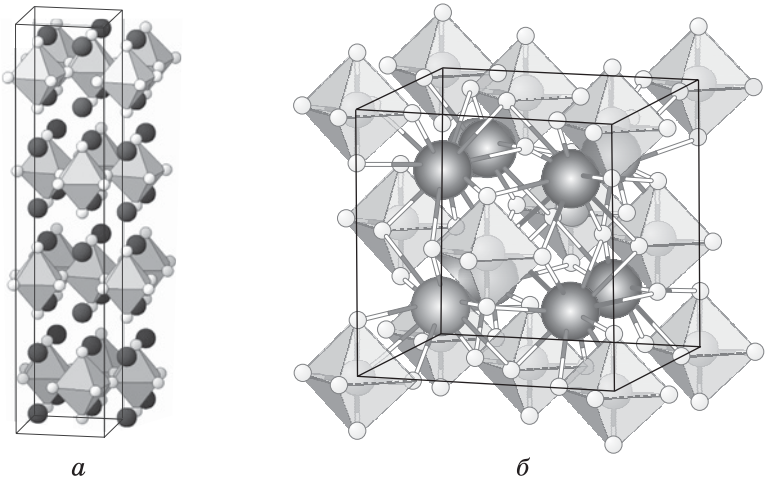
Неорганические соли марганца(+4) очень неустойчивы. Так, сульфат марганца(+4) $Mn(SO_4)_2$ выделяется в виде черных кристаллов из достаточно крепких сернокислых растворов при добавлении в них сульфата марганца(+2) и перманганата калия:

$$3MnSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 \rightarrow 5Mn(SO_4)_2 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

Он растворим в 70%-й серной кислоте с образованием темного раствора, но при разбавлении водой необратимо гидролизуется:

$$Mn(SO_4)_2 + 2H_2O \rightarrow MnO_2\downarrow + 2H_2SO_4$$

Так, при сплавлении пиролюзита с основными оксидами и щелочами образуются манганиты или манганаты(+4), например $CaMnO_3$, Ca_2MnO_4 (рис. 20.7, *а*). Практически во всех манганитах



а *б*

Рис. 20.7. Строение соединений марганца (+4): Ca_2MnO_4 (*а*) и $K_2[MnF_6]$ (*б*)

атом марганца находится в октаэдрическом окружении. При нагревании они диспропорционируют:

$$2K_2MnO_3 \xrightarrow{500\ ^\circ C} K_3MnO_4 + KMnO_2$$

Гидроксоманганат(+4)-ион трудно получить в растворе, но он известен в природном ярко-желтом минерале журавските $Ca_3[Mn(OH)_6](CO_3)(SO_4) \cdot 13H_2O$.

Для синтеза комплексов марганца(+4) используют окислительно-восстановительные превращения. Так, фторидный комплекс (рис. 20.7, *б*) получают окислением дифторида марганца фтором в присутствии фторида калия или восстановлением перманганата плавиковой кислотой:

$$4KMnO_4 + 20HF + 4KF \rightarrow 4K_2[MnF_6] + 3O_2 + 10H_2O$$

В продуктах взаимодействия перманганата калия с соляной кислотой присутствует гексахломанганат(+4) калия $K_2[MnCl_6]$. Черные кристаллы этого вещества препаративно получают охлаждением раствора, полученного действием на эквимолярную смесь перманганата и хлорида калия концентрированной соляной кислотой. В отличие от фторидного аналога, комплекс $K_2[MnCl_6]$ подвергается в воде необратимому гидролизу, так как сродство марганца к хлору гораздо ниже, чем к кислороду, причем гидролиз сопровождает окисление хлорид-ионов.

20.7. Соединения марганца в степени окисления +3

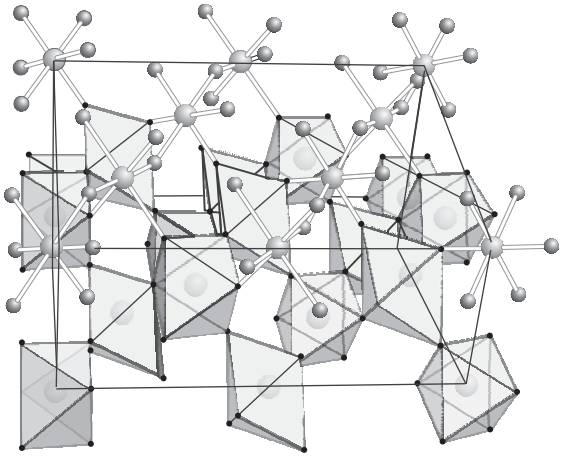
Марганец в степени окисления +3 может быть стабилизирован в силикатных, фосфатных и боратных стеклах в виде фторида, оксида и гидроксида, практически нерастворимых в воде, а также в форме разнообразных комплексных соединений.

Ион Mn^{3+} с конфигурацией d^4 вследствие эффекта Яна–Теллера имеет искаженное октаэдрическое окружение: обычно в соединениях Mn(+3) две связи в *транс*-положении друг к другу более длинные (рис. 20.8).

Гексааква-ион $[Mn(H_2O)_6]^{3+}$ входит в состав некоторых солей, например, кораллово-красных цезий-марганцевых квасцов $[Cs(H_2O)_6][Mn(H_2O)_6](SO_4)_2$, которые получают анодным окислением солей марганца(+2). Даже разбавленные водные растворы, содержащие $[Mn(H_2O)_6]^{3+}$, неустойчивы вследствие протекающих параллельно процессов окисления воды и диспропорционирования:

$$4[Mn(H_2O)_6]^{3+} + 2H_2O \rightarrow 4[Mn(H_2O)_6]^{2+} + 4H^+ + O_2$$

$$2[Mn(H_2O)_6]^{3+} \rightarrow [Mn(H_2O)_6]^{2+} + MnO_2 + 4H^+ + 4H_2O$$



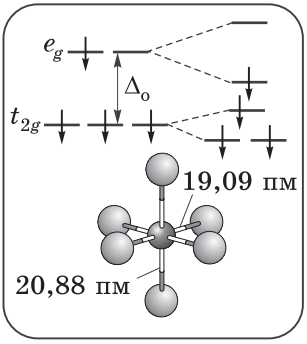


Рис. 20.8. Строение фторида марганца(+3)

При окислении гидроксида марганца(+2) кислородом воздуха может быть получен бурый осадок гидроксида марганца(+3) переменного состава, причем первоначально образующийся смешанный гидроксид марганца(+2,+3) постепенно превращается в оксогидроксид MnOOH, две модификации которого сходны с бёмитом и диаспором.

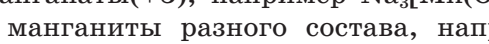
Препаративно оксогидроксид MnOOH получают окислением соли марганца(+2) 3%-м раствором пероксида водорода в аммиачной среде:

$$2MnSO_4 + H_2O_2 + 4NH_3 + 2H_2O \rightarrow 2MnOOH + 2(NH_4)_2SO_4$$

Оксогидроксид марганца(+3) амфотерен. При кипячении с щелочами образует красные растворы, из которых кристаллизуются гидроксоманганаты(+3), например $Na_3[Mn(OH)_6]$. В твердой фазе получены манганиты разного состава, например $NaMnO_2$, $Na_4Mn_2O_5$, $Ca_2Mn_2O_5$.

Соли марганца(+3) и кислородных кислот неустойчивы и не могут быть выделены из водных растворов. При действии на осадок оксогидроксида MnOOH водными растворами кислот происходит электронный перенос:

$$2MnOOH + 6HCl \rightarrow 2MnCl_2 + Cl_2 + 4H_2O$$



$$4MnOOH + 4H_2SO_4(20\%) \rightarrow 4MnSO_4 + O_2 + 6H_2O$$

Лишь в среде концентрированной серной кислоты марганец(+3) стабилизируется в виде сульфатных комплексов $[Mn(SO_4)_2]^-$. Из этих растворов со временем выделяются гигроскопичные темно-зеленые игольчатые кристаллы сульфата $Mn_2(SO_4)_3$. Это вещество растворимо в серной кислоте, но необратимо гидролизуется при разбавлении раствора водой. Примером устойчивой на воздухе соли мар-

ганца(+3) является оксоацетат $[Mn_3O(CH_3COO)_6(H_2O)_6]^+CH_3COO^-$, построенный аналогично другим оксоацетатам трехвалентных металлов. Коричневые, с шелковистым блеском кристаллы этой соли получают окислением ацетата марганца(+2) в ледяной уксусной кислоте перманганатом:

$$3KMnO_4 + 12Mn(CH_3COO)_2 + 14CH_3COOH + 23H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow 5Mn_3O(CH_3COO)_7(H_2O)_6 + 3CH_3COOK$$

Вещество устойчиво при хранении в отсутствие влаги, но в воде необратимо гидролизуется.

В химии марганца(+3) важную роль играют комплексы, устойчивость которых возрастает по мере увеличения силы лиганда. Большинство этих комплексов октаэдрические и высокоспиновые. Более устойчивы хелаты, например триоксалатоманганат(+3). Красно-фиолетовые кристаллы этого комплекса образуются при окислении оксалата марганца(+2) перманганатом калия в щавелевокислой среде или при взаимодействии оксогидроксида марганца(+3) с щавелевой кислотой:

$$4MnC_2O_4 + 7K_2C_2O_4 + KMnO_4 + 4H_2C_2O_4 \rightarrow 5K_3[Mn(C_2O_4)_3] + 4H_2O$$
$$2MnOOH + 3H_2C_2O_4 + 3K_2C_2O_4 \rightarrow 2K_3[Mn(C_2O_4)_3] + 4H_2O$$

Полученный комплекс на свету разлагается, поэтому его синтез осуществляют в темноте:

$$2K_3[Mn(C_2O_4)_3] \rightarrow 2MnC_2O_4 + 3K_2C_2O_4 + 2CO_2\uparrow$$

Примером инертного низкоспинового комплекса марганца(+3) является гексацианоманганат(+3) калия. Темно-красные кристаллы этого вещества легко образуются при замещении лигандов в лабильных высокоспиновых комплексах марганца(+3):

$$K_3[MnF_6] + 6KCN \rightarrow K_3[Mn(CN)_6] + 6KF$$

или при окислении цианидного комплекса марганца(+2), сопровождающимся резким изменением окраски раствора с синей на красную:

$$2K_4[Mn(CN)_6] + H_2O_2 \rightarrow 2K_3[Mn(CN)_6] + 2KOH$$

Все соединения марганца(+3), особенно образованные лигандами слабого поля и хорошо растворимые в воде, — сильные окислители.

20.8. Соединения марганца в степени соединения +2

Марганец(+2) имеет электронную конфигурацию d^5, что соответствует наполовину заполненному d-подуровню. Наиболее устойчивы октаэдрические комплексы, нулевая энергия стабили-

зации которых компенсируется отсутствием энергетических потерь при спаривании электронов.

Многие соли марганца(+2) имеют бледно-розовую окраску, обусловленную ионом $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$. При действии на них щелочи или водного раствора аммиака выделяется белый осадок гидроксида $Mn(OH)_2$, изоструктурного гидроксиду магния. Сходство между этими двумя веществами не только кристаллохимическое. Оба — основания средней силы с константами основности выше, чем у водного раствора аммиака; $pK_b(Mn(OH)_2) = 3{,}3$; $pK_b\,(Mg(OH)_2) = 2{,}6$. В строении и свойствах гидроксидов и солей этих двух элементов много общего. Это обусловлено близостью ионных радиусов (Mn^{2+} 79 пм, Mg^{2+} 72 пм) и жесткостью электронной оболочки, которая благодаря дополнительной стабилизации наполовину заполненного подуровня у марганца(+2) возрастает по сравнению с соседними переходными металлами.

Подобно гидроксиду магния, гидроксид марганца(+2) растворяется в насыщенном растворе хлорида аммония:

$$Mn(OH)_2 + 2NH_4Cl(\text{водн.}) \rightarrow MnCl_2 + 2NH_3 \cdot H_2O$$

а в сильнощелочных средах переходит в раствор в виде гидроксокомплексов $[Mn(OH)_4]^{2-}$, легко разрушающихся при разбавлении.

Действием на соли марганца(+2) гидрокарбонатом натрия получают средний карбонат, легко переходящий в раствор в форме кислой соли:

$$MnCl_2 + 2NaHCO_3 \rightarrow MnCO_3 + 2NaCl + CO_2 + H_2O$$

$$MnCO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow Mn(HCO_3)_2$$

В присутствии гидрофосфата аммония из растворов солей марганца(+2) кристаллизуется двойной фосфат, изоструктурный магнийаммонийфосфату:

$$MnSO_4 + (NH_4)_2HPO_4 + NH_3 \cdot H_2O \rightarrow NH_4MnPO_4 \cdot H_2O + (NH_4)_2SO_4$$

Сходство химии водных растворов солей марганца(+2) и магния, конечно, нельзя возводить в абсолют. Сульфид марганца MnS, в отличие от сульфида магния, можно выделить из раствора осаждением, хотя, в отличие от большинства сульфидов переходных металлов, он разлагается даже разбавленными кислотами. Главное отличие соединений этих двух элементов заключается в способности марганца(+2) окисляться. Если водные растворы солей марганца в слабокислой среде устойчивы к окислению кислородом, то осадок гидроксида марганца(+2) на воздухе быстро темнеет, превращаясь в оксогидроксид марганца(+3):

$$4Mn(OH)_2 + O_2 \rightarrow 4MnOOH\downarrow + 2H_2O$$

Более сильные окислители, такие как бромная вода, гипохлорит, переводят его в пиролюзит:

$$Mn(OH)_2 + Br_2 + 2NaOH \rightarrow MnO_2\downarrow + 2NaBr + 2H_2O$$

При термолизе солей марганца(+2) с анионами кислот-окислителей (нитрата, сульфата, перхлората) происходит окисление марганца(+2) с образованием пиролюзита или (при более высокой температуре) гаусманита:

$$Mn(NO_3)_2 \cdot H_2O \rightarrow MnO_2 + 2NO_2 + H_2O$$

Сильные окислители, такие как висмутат, персульфат, диоксид свинца, в кислотной среде способны окислить ион Mn^{2+} до перманганата, о чем свидетельствует появление малиновой окраски. В то же время важно понимать, что эта реакция не может использоваться как препаративный метод из-за протекания вторичных процессов сопропорционирования, в конечном счете приводящих к образованию пиролюзита.

Устойчивость высокоспиновых комплексов марганца(+2) ниже, чем у аналогичных соединений марганца(+3) в силу нулевой ЭСКП. Так, оксалат марганца лишь с трудом растворяется в избытке реагента. По этой же причине термодинамическая устойчивость комплексов марганца(+2) не всегда коррелирует с положением лиганда в спектрохимическом ряду. Определяющим в этом случае оказывается устойчивость продукта окисления — комплекса марганца(+3), а она непосредственно связана с параметром расщепления, который определяется лигандом. Поэтому, чем в более сильном поле расположен лиганд, тем менее устойчивым к окислению оказывается комплекс марганца(+2). Так, комплексы с лигандами слабого поля, например $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$, $[Mn(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^{2-}$, устойчивы к окислению кислородом воздуха, в то время как аммиакат $[Mn(NH_3)_6]^{2+}$ и цианид $[Mn(CN)_6]^{4-}$ на влажном воздухе быстро окисляются.

Другим следствием высокоспиновой d^5-конфигурации является отсутствие зависимости ЭСКП от геометрии комплекса, которая в данном случае определяется только стерическими факторами, т. е. размером лиганда. Чем крупнее лиганд, тем более вероятно, что комплекс с его участием тетраэдрический, например $[MnCl_4]^{2-}$. В тетраэдрических комплексах с конфигурацией d^5 d–d-переходы более вероятны, чем в октаэдрических, так как тетраэдр не имеет центра симметрии, поэтому для них характерна более интенсивная окраска, обычно желтая или зеленая.

20.9. Галогениды металлов седьмой группы. Соединения технеция и рения в низких степенях окисления

В химии галогенидов технеция и рения прослеживаются закономерности, уже рассмотренные выше на примере их кислородных соединений. Для технеция и рения устойчива высшая сте-

пень окисления, но для рения известен только гептафторид ReF_7, а для марганца — лишь неустойчивый тетрафторид MnF_4. Высший хлорид рения неизвестен, хотя существует оксохлорид ReO_3Cl — бесцветная, легколетучая жидкость, образующаяся при хлорировании рениевого ангидрида:

$$2ReO_3 + Cl_2 \rightarrow 2ReO_3Cl$$

Во влажном воздухе продукт этой реакции дымит, быстро гидролизуясь.

Стабилизация технеция и рения в степенях окисления ниже +7 часто связана с перекрыванием *d*-орбиталей, что приводит к формированию связей металл—металл. Триоксид рения ReO_3, называемый ренистым ангидридом, получают восстановлением высшего оксида угарным газом:

$$Re_2O_7 + CO \rightarrow 2ReO_3 + CO_2$$

Триоксид ReO_3 представляет собой красный порошок ($t_{пл}$ 400 °C) с металлическим блеском и металлической проводимостью, которая объясняется делокализацией *d*-электронов атомов рения. Структура этого вещества может быть представлена в виде трехмерного каркаса из октаэдров $[ReO_6]$, соединенных общими вершинами (рис. 20.9).

Аналогичное соединение технеция неустойчиво из-за менее эффективного перекрывания 4*d*-орбиталей. Ренистый ангидрид нерастворим в воде, но диспропорционирует в растворах щелочей:

$$3ReO_3 + 2KOH \rightarrow 2KReO_4 + ReO_2 + H_2O$$

Образующийся при этом черно-коричневый осадок оксида рения ReO_2 со структурой рутила, как и аналогичный оксид технеция, устойчив в щелочной среде. Это свидетельствует об увеличении основности диоксидов вниз по группе. По сравнению с MnO_2 диоксиды технеция и рения — гораздо более слабые окислители, о чем свидетельствует их взаимодействие с соляной кислотой, приводящее не к восстановлению переходного металла, а к хлоридным комплексам M(+4):

$$ReO_2 + 6HCl \rightarrow H_2[ReCl_6] + 2H_2O$$

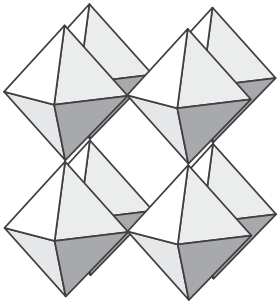


Рис. 20.9. Кристаллическая структура ReO_3

При сплавлении ReO_2 с перренатами в щелочной среде удается получить ренаты(+5), которые неустойчивы в водных растворах:

$$3NaReO_3 + H_2O \rightarrow 2ReO_2 + NaReO_4 + 2NaOH$$

Черно-коричневый хлорид рения(+5) получают взаимодействием простых веществ. В твердом состоянии он состоит из димеров $Cl_4Re(\mu\text{-}Cl)_2ReCl_4$, в которых два октаэдра $[ReCl_6]$ соединены двумя мостиковыми атомами хлора. В воде хлорид рения(+5) диспропорционирует с осаждением диоксида:

$$3ReCl_5 + 8H_2O \rightarrow HReO_4 + 2ReO_2\downarrow + 15HCl$$

При восстановлении перренатов иодидом калия в солянокислой среде образуются диядерные оксогалогенидные комплексы рения(+4) (рис. 20.10):

$$2KReO_4 + 14HCl + 6KI \rightarrow K_4[Re_2(\mu\text{-}O)Cl_{10}] + 3I_2 + 7H_2O + 4KCl$$

Использование в качестве восстановителя фосфорноватистой кислоты приводит к более глубокому восстановлению:

$$2KReO_4 + 2H_3PO_2 + 8HCl \rightarrow K_2[Re_2Cl_8] + 2H_3PO_4 + 4H_2O$$

При этом окраска раствора становится ярко-синей, что обусловлено присутствием диядерных галогенидных кластеров с четверной связью металл—металл (Re—Re 224 пм). Кластерная группировка Re≡Re настолько устойчива, что сохраняется при замене галогенидных лигандов на карбоксилаты, фосфины и т. д:

$$K_2Re_2Cl_8 + 2PEt_3 \rightarrow Re_2(PEt_3)_2Cl_6 + 2KCl$$

$$K_2Re_2Cl_8 + 4CH_3COOK \rightarrow Re_2(CH_3COO)_4Cl_2 + 6KCl$$

Восстановление этих соединений приводит к восстановлению кластерной группировки с уменьшением кратности связи металл—металл. Так, в кластере рения(+2) $Re_2Cl_4(PMe_4)_4$ между атомами рения реализуется тройная связь. В отличие от соединений марганца даже кластерные галогениды рения(+2) разлагают воду, выделяя водород:

$$Re_2Cl_4(PMe_3)_4 + 2H_2O + 6NaOH \rightarrow 2NaReO_4 + 4NaCl + 5H_2 + 4PMe_3$$

Трихлорид рения $ReCl_3$, образующийся при нагревании высших галогенидов в инертной атмосфере, представляет собой тем-

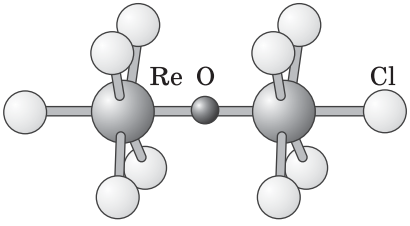


Рис. 20.10. Строение $[Re_2(\mu\text{-}O)Cl_{10}]^{4-}$

но-красные кристаллы, растворимые в воде. С его водным раствором нитрат серебра не дает осадка, так как вещество имеет кластерную природу. В кристалле треугольные фрагменты Re_3Cl_9 с двойной связью металл—металл (249 пм) связаны в полимер мостиковыми атомами хлора. При растворении в воде связи между группировками разрываются, освободившееся место занимают молекулы воды. При наличии в растворе дополнительных хлорид-ионов образуются триядерные галогенидные комплексы:

$$Re_3Cl_9 + 3KCl \rightarrow K_3[Re_3Cl_{12}]$$

В их структуре сохраняется треугольная кластерная группировка с двойной связью металл—металл (248 пм). Интересно, что полученная соль имеет такую же простейшую формулу, как и диядерный хлоридный кластер $K_2[Re_2Cl_8]$. Связь между атомами рения в нем является четверной. Подобно четверной связи в диядерном ацетате хрома(+2), она образована перекрыванием d_{z^2}-орбиталей (σ-связь), d_{xz} и d_{yz}-орбиталей (две π-связи) и находящихся в двух параллельных плоскостях d_{xy}-орбиталей, формирующих σ-связь. Это приводит к короткому расстоянию Re–Re: 224 пм. Оба рассмотренных вещества ($K_3[Re_3Cl_{12}]$ и $K_2[Re_2Cl_8]$) представляют собой особый случай координационной полимерии, называемый *изомерией кратности связи*.

Связь металл—металл стабилизирует технеций и рений в низких степенях окисления, но не лишает их восстановительных свойств. Под действием окислителей (HNO_3, H_2O_2, бромная вода) в водном растворе все эти вещества переходят в рениевую кислоту:

$$ReO_2 + HNO_3(30\%\text{-й р-р}) \rightarrow HReO_4 + NO$$

21. ЭЛЕМЕНТЫ ВОСЬМОЙ, ДЕВЯТОЙ И ДЕСЯТОЙ ГРУПП

21.1. Общая характеристика

Элементы восьмой, девятой и десятой групп в историческом короткопериодном варианте таблицы соединены в одну, восьмую, группу. Шесть тяжелых элементов этой группы объединяют в семейство платиновых металлов на основе их сходной геохимии и низкой реакционной способности. 3*d*-Металлы 8–10 групп иногда называют триадой железа, что отчасти обусловлено близостью атомных радиусов кобальта и никеля, а также вытекающими отсюда проблемами разделения. В то же время исторически принятое рассмотрение этих элементов в едином ключе не позволяет выявить закономерности, связывающие 3*d*-металлы 8–10 групп с их тяжелыми аналогами из числа платиноидов. Так, многие свойства соединений кобальта(+3) находят прямые аналогии в химии родия(+3) и иридия(+3), а комплексы никеля(+2) с лигандами сильного поля имеют то же строение, что и комплексы палладия(+2), платины(+2). При рассмотрении химии элементов 8–10 групп их общая характеристика, а также свойства простых веществ приведены в едином разделе, а химические свойства кислородсодержащих и комплексных соединений описаны по группам.

У элементов восьмой группы общая электронная конфигурация в основном состоянии: $(n-1)d^6ns^2$. Она нарушена у рутения вследствие «проскока» электрона. Аналогичные явления происходят в атоме родия, входящего в состав девятой группы, с общей конфигурацией электронов $(n-1)d^7ns^2$. Среди элементов десятой группы конфигурация $(n-1)d^8ns^2$ наблюдается лишь в атоме никеля: у платины в основном состоянии происходит «проскок» одного электрона, а у палладия — двух, что приводит к полному завершению *d*-оболочки.

Закономерности изменения свойств элементов 8–10 групп при движении по периоду и по группе подчиняются общим закономерностям, обсужденным в предыдущих главах. Первые энергии ионизации в восьмой и девятой группах убывают при переходе от 3*d*-металла к 4*d*, что связано с увеличением атомного радиуса и удалением валентных электронов от ядра. Дальнейший рост энергии ионизации при переходе к *d*-металлам шестого периода объясняется эффектами экранирования, связанными с заполнением 4*f*-подуровня. Общая закономерность не распространяется на элементы десятой группы по причине существенной стабилизации заполненной 4*d*-оболочки атома палладия, вызванной двойным «проскоком» электронов.

Металлы триады железа, подобно другим элементам 3*d*-ряда, имея небольшой атомный радиус, обладают гораздо более высокой химической активностью по сравнению с платиновыми металлами. Относительно небольшой размер *d*-орбиталей по сравнению с элементами начала ряда, являющийся следствием орбитального сжатия, обуславливает незначительную степень *d*–*d*-перекрывания. Поэтому для этих элементов не характерны кластерные соединения.

Платиновые металлы в целом можно рассматривать как наименее активные в химическом отношении металлы, благодаря меньшему по сравнению с *d*-элементами начала переходных рядов атомному радиусу и высокой степени перекрывания *d*-орбиталей. Из них лишь осмий и рутений способны напрямую взаимодействовать с кислородом и лишь палладий вступает в реакцию с концентрированной азотной кислотой. Для платиновых металлов характерны комплексные соединения, включая комплексы с π-акцепторными лигандами (монооксидом углерода, алкенами, алкадиенами), гидриды, которые часто устойчивы даже в водном растворе, кластеры. Подобно другим тяжелым переходным металлам, платиноиды проявляют высокие степени окисления, вплоть до +8 (OsO_4). Устойчивость высших степеней окисления возрастает вниз по группам.

При движении по периоду по мере увеличения числа валентных электронов и их спаривания происходит стабилизация *d*-подуровня, понижение устойчивости высших степеней окисления. Так, железо может быть окислено в водном растворе до феррата FeO_4^{2-}, содержащего атом металла в степени окисления +6, кобальт и никель в этих условиях приобретают степень окисления +3. Высокие степени окисления наиболее устойчивы у элементов восьмой группы — железа (+6), рутения (+8) и осмия (+8). Низкие степени окисления эти металлы проявляют в соединениях с π-акцепторными лигандами, например в карбонилах: $K_2[Fe^{-2}(CO)_4]$, $K[Rh^{-1}(CO)_4]$. Величина наиболее устойчивой степени окисления при движении по периоду монотонно убывает: для железа наиболее характерна степень окисления +3, кобальт в водных растворах существует преимущественно в степени окисления +2, а в комплексах — в +3, никель находится исключительно в степени окисления +2. Ионы Ni^{2+} устойчивы к окислению кислородом воздуха при любом pH; соли кобальта(+2) устойчивы в кислой и нейтральной средах, а в присутствии OH-ионов окисляются; железо(+2) превращается в железо(+3) под действием кислорода при любом pH ($E^0(O_2/H_2O) = 1{,}229$ В при pH 0 и 0,401 В при pH 14). Восстановительная активность металлов триады также убывает при движении по 3*d*-ряду. Изменение степеней окисления в водных растворах представлено на рис. 21.1.

Fe	**Co**	**Ni**
+3	+2, +3	+2
Ru	**Rh**	**Pd**
+4	+3	+2
Os	**Ir**	**Pt**
+4	+3, +4	+2, +4

Рис. 21.1. Изменение степеней окисления, устойчивых в водных растворах, у элементов 8–10 групп. Стрелками показано возрастание устойчивой степени окисления

Уменьшение атомных и ионных радиусов слева направо по периоду приводит к уменьшению максимальных координационных чисел от 10 у железа до 7 у никеля. Рутений и осмий, тяжелые аналоги железа, также редко имеют КЧ более 6. Для платины(+2) и палладия(+2) с электронной конфигурацией d^8, наиболее характерны плоско-квадратные комплексы с КЧ = 4.

Уменьшение ионных радиусов при движении по периоду приводит к увеличению энергии кристаллических решеток гидроксидов, сульфидов, карбонатов. Так, сульфид железа(+2) легко разлагается даже разбавленными кислотами, а карбонат железа(+2), подобно карбонатам магния и щелочноземельных металлов, под действием углекислого газа переходит в раствор в форме кислой соли. На этом основании можно говорить об уменьшении основности гидроксидов(+2) в ряду железо–кобальт–никель, но на практике кислотные свойства в водных растворах (т. е. способность растворяться в щелочах) наиболее выражены у гидроксида кобальта(+2), который в щелочной среде легко образует анионные гидроксокомплексы. Это объясняется повышенной устойчивостью тетраэдрических комплексов именно для d^7-конфигурации. Возрастание сродства к сере при движении по третьему периоду может быть объяснено с позиций увеличения пирсоновской мягкости катиона по мере заполнения d-подуровня. Так, титан, ванадий, хром, марганец и железо встречаются в природе преимущественно в виде кислородных соединений, а следующие за ними кобальт, никель, медь и цинк — в полисульфидных рудах.

По содержанию в земной коре железо стоит на четвертом месте (4,1%), уступая лишь кислороду, кремнию и алюминию, атомов кобальта и никеля в земной коре соответственно в 2000 и 200 раз меньше, платиновые металлы относятся к редким. В земной коре железо представлено гематитом Fe_2O_3 (красный железняк), магнетитом Fe_3O_4 (магнитный железняк), лимонитом $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ (бурый железняк), сидеритом $FeCO_3$ (железный шпат, шпатовый железняк), ильменитом $FeTiO_3$ и серосодержащим минералом пиритом FeS_2 (железный колчедан). Значительные количества же-

леза присутствуют в горных породах в форме силикатов и алюмосиликатов, при выветривании которых соединения железа, главным образом оксид и оксогидроксид железа(+3), попадают в кварцевый песок, глины и почву, придавая им желто-коричневый, землистый цвет. В свободном виде встречается железо метеоритного происхождения, оно всегда содержит никель. Известно и самородное железо, в виде плоских чешуек или мелких листочков, вкрапленных в базальты. Считается, что ядро Земли состоит в основном из железа с примесью никеля и серы.

Кобальт встречается в природе, главным образом, в виде соединений с мышьяком, смальтита $CoAs_2$ (кобальтового шпейса) и кобальтита CoAsS (кобальтового блеска), однако эти минералы очень редкие и самостоятельных месторождений не образуют. Также он входит в состав медно-кобальто-никелевых и медно-кобальтовых сульфидных руд, в небольших количествах содержится в глинах и сланцах, которые возникли в условиях недостатка кислорода на Земле.

Никель, подобно кобальту, тяготеет не к кислороду, а к мышьяку и сере (минерал миллерит NiS), причем из-за близости ионных радиусов с кобальтом, железом и медью никель часто замещает их атомы в минералах. По этой причине большие количества никеля в литосфере связаны в полисульфидные медноникелевые руды, содержащие пентландит $(Fe,Ni)_9S_8$ и хлоантит $NiAs_2$. Другое важное никелевое сырье — основные силикаты (серпентиновые породы). В небольших количествах соединения никеля содержатся в ископаемых углях, сланцах, нефти.

Платиновые металлы относят к редким. В земной коре содержится $\sim 10^{-5}$% платины и рутения, $2 \cdot 10^{-6}$% осмия и родия, $8 \cdot 10^{-6}$% палладия и 10^{-6}% иридия. Все эти металлы находятся в природе преимущественно в самородном виде: в форме простых веществ, сплавов между собой и с другими благородными металлами. В очень небольших количествах они входят в состав некоторых полисульфидных руд, очень редки находки их собственных сульфидных минералов, например лаурит RuS_2, куперит PtS. В уральских сульфидных рудах среднее суммарное содержание платиновых металлов не превышает $2 \div 5$ г/т.

21.2. Простые вещества

21.2.1. Физические свойства

Железо — серебристо-белый, ковкий и пластичный тугоплавкий металл, существующий в нескольких полиморфных модификациях. Ниже 917 °C устойчива структура с объемноцентри-

рованной кристаллической решеткой (α-Fe) и ферромагнитными (ниже 769 °C) свойствами. При 769 °C доме́нная структура разрушается, ферромагнитные свойства исчезают и железо становится парамагнетиком (β-Fe). Этот фазовый переход сопровождается лишь небольшим увеличением объема кристаллической решетки и резким увеличением теплоемкости, существенных изменений кристаллической структуры не происходит. Дальнейшее нагревание до 917 °C приводит к более плотной модификации γ-Fe с кубической гранецентрированной решеткой. В отличие от α-Fe, γ-железо способно значительно лучше растворять углерод — до 2% по массе. Образующийся при этом однородный твердый раствор внедрения называют аустенитом, в отличие от феррита — твердого раствора углерода в α-железе, в котором максимальная концентрация углерода составляет 0,14%. При 1400 °C железо вновь приобретает кубическую объемноцентрированную решетку, переходя в новую полиморфную модификацию δ-Fe, которая сохраняется вплоть до температуры плавления. δ-Железо плохо растворяет углерод, образуя, подобно α-железу, твердый раствор (δ-феррит). Растворимость углерода, таким образом, наибольшая в аустените (γ-Fe).

Производство чугунов и сталей основано на системе Fe — C. Наряду с твердыми растворами в этой системе образуется карбид железа — цементит Fe_3C. Чугун — это сплав железа с углеродом (от 2 до 6% C), содержащий углерод в виде твердого раствора, а также кристаллы графита и цементита. Сталь, в отличие от чугуна, содержит углерод (от 0,5 до 2% C) только в виде твердого раствора. Сталь тверже железа, труднее гнется, более упруга, легче ломается, но и не так хрупка, как чугун. Чем больше содержание углерода, тем сталь тверже.

Сталь образуется при охлаждении аустенита (рис. 21.2). В расплавах, содержащих более 1,75% C, после охлаждения до 1150 °C кроме твердого аустенита остается жидкая эвтектика. При застывании она превращается в мелкие кристаллы, заполняющие

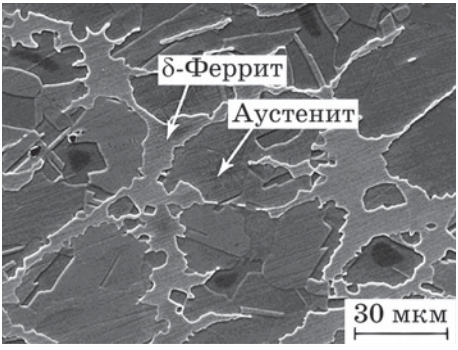


Рис. 21.2. Микрофотография стали, содержащей в своем составе феррит и аустенит. Такую сталь в металлургии называют дуплексной

пространство между кристаллами аустенита. Получающиеся твердые системы представляют собой чугун. В зависимости от условий эвтектика может кристаллизоваться двумя способами. При быстром охлаждении затвердевшая эктектика состоит из кристаллов аустенита и неустойчивых кристаллов цементита Fe_3C. При медленном же охлаждении образуется смесь кристаллов аустенита и устойчивого графита. Чугун, содержащий цементит, называют белым, а содержащий графит — серым. Затвердевшая эвтектика из аустенита и цементита называется ледебуритом. Из расплава, содержащего 4,3% C, выделяется только ледебурит. Такой сплав твердый и хрупкий.

При охлаждении аустенита ниже 1150 °C происходит его перекристаллизация. Из твердых растворов, содержащих менее 0,9% C, в первую очередь выделяется феррит α-Fe, а из растворов, содержащих более 0,9% C, первично кристаллизуется цементит. В точке эвтектики происходит одновременное выделение кристаллов феррита и цементита в виде тонкой смеси, называемой перлитом. Расплав, содержащий 0,9% C, при охлаждении может образовать чистый перлит, не содержащий выделившихся ранее крупных кристаллов феррита или цементита.

Регулируя состав исходного расплава, скорость охлаждения и время нагревания при выбранных по диаграмме температурах, можно получить сплавы с разными микроструктурой, составом, ориентацией и напряжениями в кристаллах. При закалке созданная структура сохраняется, хотя оказывается термодинамически неустойчивой. Этот подход лежит в основе получения различных сортов сталей.

Кобальт — серовато-белый металл, ковкий и тягучий. По твердости он превосходит сталь и труднее поддается пластической обработке. Ниже 427 °C устойчива гексагональная α-модификация, которая при нагревании переходит в кубическую с гранецентрированной ячейкой (β-Co).

По внешнему виду и физическим свойствам никель напоминает кобальт. Он кристаллизуется в кубической гранецентрированной ячейке, хотя некоторые примеси способны стабилизировать метастабильную гексагональную структуру. В отличие от железа и кобальта никель хуже намагничивается и теряет ферромагнитные свойства при гораздо более низкой температуре (358 °C).

По сравнению с железом, кобальтом и никелем платиновые металлы еще более тугоплавки. Металлы восьмой и девятой групп — твердые хрупкие серовато-белые вещества с высокой плотностью; наибольшей твердостью обладает осмий. По сравнению с ними платина и палладий мягкие: они легко куются и вытягиваются в проволоку. По цвету платина отдаленно напоминает серебро, недаром название элемента в переводе с испанского

означает «серебришко». Через раскаленную платину и палладий водород быстро диффундирует. Оба металла способны поглощать значительные количества водорода и некоторых других газов, особенно при комнатной температуре. Так, один объем губчатого палладия удерживает до 900 объемов водорода, при этом параметры кристаллической решетки увеличиваются более чем на 5%. Взаимодействуя с *d*-орбиталями металла, молекулы водорода распадаются на атомы, что обуславливает высокую каталитическую эффективность металлов 10 группы в реакциях гидрирования–дегидрирования. Наибольшей каталитической активностью обладает мелкодисперсный металл, например губчатая платина, получаемая прокаливанием гексахлороплатината(+4) аммония $(NH_4)_2[PtCl_6]$.

21.2.2. Химические свойства

Железо, кобальт и никель по химическим свойствам резко отличаются от платиновых металлов. В ряду напряжений они расположены левее водорода, причем химическая активность убывает от Fe к Ni. Термодинамические и кинетические факторы в данном случае действуют согласованно, что обуславливает высокую реакционную способность железа не только по сравнению с платиновыми металлами, но и в сопоставлении с кобальтом и никелем. При комнатной температуре компактное железо не взаимодействует ни с кислородом, ни с водой, однако во влажном воздухе медленно ржавеет, покрываясь коричневой коркой оксогидроксида, называемого ржавчиной:

$$4Fe + 3O_2 + 2H_2O \rightarrow 4FeOOH$$

Реакция с перегретым водяным паром приводит к образованию железной окалины Fe_3O_4. Этим способом раньше получали водород, используя в качестве сырья железный лом. Железо легко растворяется в разбавленных кислотах-неокислителях:

$$Fe + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2\uparrow$$

Очень разбавленную (1–3%) азотную кислоту на холоде железо медленно восстанавливает до нитрата аммония. Восстановительная атмосфера, обеспечиваемая выделением водорода или образованием ионов аммония, стабилизирует железо в степени окисления +2:

$$4Fe + 10HNO_3(1\%\text{-й р-р}) \rightarrow 4Fe(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$$

В то же время в растворах азотной и серной кислот средних концентраций железо окисляется до солей железа(+3):

$$10Fe + 36HNO_3(\text{разб.}) \rightarrow 10Fe(NO_3)_3 + 3N_2 + 18H_2O$$

Холодные концентрированные растворы кислот-окислителей — серной и азотной, а также хромовая смесь пассивируют металл.

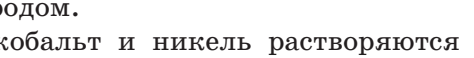
Железо устойчиво к действию расплавов щелочей, однако при кипячении порошка металла с концентрированным раствором щелочи в инертной атмосфере образуются синие растворы, из которых кристаллизуются тетрагидроксоферраты(+2):

$$Fe + 2NaOH + 2H_2O \rightarrow Na_2[Fe(OH)_4] + H_2\uparrow$$

При нагревании железо активно взаимодействует со многими неметаллами. В кислороде оно сгорает с образованием железной окалины Fe_3O_4, с хлором дает хлорид $FeCl_3$, с серой — сульфид FeS, при повышенном давлении образуется пирит FeS_2. Реакцию железа с бромом для получения трибромида $FeBr_3$ проводят при 200 °C, повышение температуры вызывает частичную термическую диссоциацию продукта до бромида железа(+2). Иодид железа(+3) прямым синтезом получить не удается, реакция приводит к FeI_2, а при избытке иода — к смешанному иодиду железа(+2,+3) Fe_3I_8.

В отличие от железа кобальт и никель не подвержены коррозии даже при хранении на влажном воздухе. При нагревании на воздухе стружка этих металлов сначала медленно окисляется, а примерно при 1000 °C сгорает, образуя оксиды NiO и Co_3O_4. При высокой температуре оба металла легко соединяются с серой, превращаясь в сульфиды CoS и NiS, реагируют с кремнием, фосфором, углеродом.

В кислотах кобальт и никель растворяются труднее железа: реакция обоих металлов с соляной и разбавленной серной кислотами протекает очень медленно и приводит к образованию солей двухзарядных катионов. Проще всего их перевести в растворимое состояние горячей концентрированной серной кислотой или разведенной азотной кислотой:



$$3Ni + 8HNO_3(30\%) \rightarrow 3Ni(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

Концентрированная азотная кислота пассивирует оба металла. Щелочи с ними не реагируют.

По сравнению с металлами триады железа платиновые металлы характеризуются низкой химической активностью. Все они, за исключением рутения и осмия, устойчивы к действию кислорода. Порошок осмия при нагревании сгорает, образуя летучий тетраоксид OsO_4, рутений при длительном нагревании в токе кислорода покрывается слоем диоксида RuO_2. Фтор переводит их в гексафториды. В то же время именно эти платиноиды наиболее устойчивы к действию кислот, включая царскую водку.

Родий и иридий лишь с трудом переходят в раствор под действием кислот-окислителей, хотя мелкодисперсный родий может быть переведен в раствор длительным кипячением с концентри-

рованной серной кислотой. Платиновые металлы восьмой и девятой групп окисляют сплавлением с нитратами или хлоратами:

$$5Ru + 6NaNO_3 + 4NaOH \rightarrow 5Na_2RuO_4 + 3N_2 + 2H_2O$$

Для окисления палладия можно использовать азотную кислоту:

$$Pd + 4HNO_3 \rightarrow Pd(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$$

Платину переводят в раствор действием царской водки или окислением хлором в солянокислой среде:

$$3Pt + 4HNO_3 + 18HCl \rightarrow 3H_2[PtCl_6] + 4NO + 8H_2O$$

Платина и палладий не окисляются кислородом, хотя распылением металлов в кислородной плазме получены пленки P2O, PtO, PtO_2 толщиной 1–3 мкм. Платина неустойчива к действию окислителей в щелочной среде. Например, платиновый тигель разрушается при плавлении в нем калийной селитры, нагревании пероксида калия. Не следует плавить в платиновой посуде также сурьму и свинец, так как платина образует с ними легкоплавкие сплавы.

Химическая активность платиновых металлов зависит не только от их дисперсности, но и от степени чистоты. Так, в отличие от чистого рутения его сплав с платиной может быть переведен в раствор количественно в виде гексахлорометаллатов(+4).

21.2.3. Получение

Промышленное получение железа основано на восстановлении железной руды коксом. Процесс проводят в доменных печах, при этом расплавленное железо частично реагирует с углеродом, образуя карбид железа Fe_3C (цементит), и частично растворяет его. При затвердевании расплава получают чугун. Для перевода чугуна в сталь необходимо удалить из сплава значительную часть углерода. Этого добиваются, пропуская над расплавленным чугуном воздух, обогащенный кислородом.

Существует и прямой метод получения железа, основанный на восстановлении окатышей магнитного железняка природным газом или водородом:

$$Fe_3O_4 + CH_4 \rightarrow 3Fe + CO_2 + 2H_2O$$

Чистое железо получают разложением карбонила $Fe(CO)_5$.

Главным сырьем для производства кобальта и никеля служат полисульфидные руды. Очищенные сульфиды (штейн) превращают в оксиды путем обжига в токе воздуха, а затем переводят их в раствор обработкой серной кислотой или путем анодного окисления.

У кобальта и никеля близкие химические свойства. Для их разделения раствор солей двух металлов подщелачивают и обрабатывают хлором, который окисляет лишь ионы кобальта:

$$2CoSO_4 + Cl_2 + 3Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow 2CoOOH\downarrow + 2NaCl + 3CO_2\uparrow + 2Na_2SO_4$$

В слабокислой среде кобальт остается в осадке в форме гидроксида, а никель переходит в раствор в виде соли, которую переводят в гидроксид. Оксиды, полученные прокаливанием гидроксидов, восстанавливают углем:

$$Co_3O_4 + 4C \rightarrow 3Co + 4CO$$
$$NiO + C \rightarrow Ni + CO$$

Сырьем для производства платиновых металлов служат обогащенные шламы, оставшиеся от медных и никелевых производств, полученные растворением лома технических изделий, содержащих драгоценные металлы, в том числе и отработанные катализаторы. Шламы содержат платиновые металлы, а также золото, серебро, медь, железо. В большинстве технологических схем для удаления кремнезема и неблагородных металлов шлам плавят с свинцовым глётом и древесным углем. При этом неблагородные металлы, содержащиеся в шламе, окисляются свинцовым глётом до оксидов, а в восстановленном из глёта свинце концентрируется серебро, золото и металлы платиновой группы. Полученный свинцовый королек подвергают окислительному плавлению на капели — пористом сосуде из костяной золы, магнезита и портландцемента. При этом большая часть свинца окисляется и поглощается материалом капели. После купелирования сплав обрабатывают серной кислотой для удаления серебра. Теперь он содержит благородные металлы. При кипячении с азотной кислотой в раствор переходит палладий. Дальнейшей операцией аффинажа (т. е. получения чистых металлов) является обработка сплава царской водкой, насыщенной хлором:

$$Rh + HNO_3 + 4HCl + Cl_2 \rightarrow H_3[RhCl_6] + NO_2 + H_2O$$

$$Ir + 2HNO_3 + 4HCl + Cl_2 \rightarrow H_2[IrCl_6] + 2NO_2 + 2H_2O \ \{+Pt\}$$

В этих условиях в раствор переходит большая часть платины, родия и иридия, а также золото, тогда как рутений и осмий преимущественно остаются в осадке. Для отделения золота от платины на раствор действуют железным купоросом, что приводит к выделению золота в свободном виде. Платину выделяют из водного раствора в виде гексахлороплатината аммония $(NH_4)_2[PtCl_6]$, родий осаждают из спиртового раствора как гексахлородат(+3) $(NH_4)_3[RhCl_6]$.

Рутений, осмий и иридий, устойчивые к кислотному вскрытию, подвергают окислительному сплавлению с щелочью. Раствор, полученный при выщелачивании плава, содержит рутенаты и осматы. Отделение рутения от осмия основано на возгонке

высших оксидов с улавливанием их соляной кислотой. При этом оксид рутения восстанавливается и переходит в раствор, а осмиевый ангидрид переходит в газовую фазу и частично уходит в атмосферу. Схема аффинажа подбирается под конкретное сырье в зависимости от содержания различных металлов.

21.2.4. Применение

Чистое железо практически не находит промышленного применения. Большое значение в технике, производстве и быту имеют сплавы железа с углеродом — чугуны и стали. Различают несколько видов чугуна. В сером чугуне большая часть углерода находится в виде графита, кристаллы которого придают ему на изломе серый цвет. Такой чугун используется для литья. В белом чугуне углерод присутствует в виде цементита. Такой чугун обладает настолько высокой твердостью, что не поддается металлообработке. Путем термической обработки его переводят в ковкий чугун, содержащий хлопьевидные включения графита. Такой материал используется в автомобилестроении. Высокопрочный чугун содержит шаровидные включения графита, образующиеся в процессе кристаллизации. Его широко используют в машиностроении при производстве коленчатых валов двигателей, труб нефте- и газопроводов.

Стали по химическому составу разделяют на углеродистые и легированные. Углеродистые стали бывают низкоуглеродистыми ($<0{,}3\%$ C), со средним содержанием углерода и высокоуглеродистыми ($>0{,}7\%$ C). Легированные стали содержат специально введенные в них добавки в количестве более 1%. Так, нержавеющая сталь может быть легирована хромом или никелем, броневая сталь содержит хром, никель, молибден, ванадий, марганец и кремний. Соединения железа находят применение в качестве пигментов, магнитных материалов, катализаторов.

Значительные количества кобальта и никеля идут на производство магнитных сплавов, а также специальных сортов сталей. Из жаростойкого хромоникелевого сплава нихрома (70–83% Ni) изготавливают спирали электронагревателей. Мелкодисперсные кобальт и никель широко применяются как катализаторы. Для производства щелочных аккумуляторов необходим никель. Соединения кобальта используют в качестве цветных пигментов.

Ежегодно в мире производят более 200 т платиновых металлов. Из них самая востребованная платина, а наименее — осмий. Его производится всего несколько килограммов в год. Рутений входит в состав жаропрочных конструкционных сплавов, используемых в аэрокосмической технике. Сплавы на его основе выдерживают нагревание до 1500 °C и по прочности превосходят

молибденовые и вольфрамовые сплавы. Среди потребителей платины, родия и палладия первое место занимает автомобильная промышленность, где активно внедряются катализаторы дожигания выхлопных газов на основе этих металлов. Соединения родия находят применение, главным образом, в гомогенном катализе. Препараты платины используют в медицине при химиотерапии онкологических заболеваний.

21.3. Соединения элементов восьмой группы

Таблица 21.1. Свойства элементов восьмой группы и соответствующих простых веществ

Свойство	Fe	Ru	Os
Порядковый номер	26	44	76
Электронная конфигурация	$3d^6 4s^2$	$4d^7 5s^1$	$4f^{14} 5d^6 6s^2$
Атомный радиус, пм	126	134	135
Энергия ионизации первого электрона, эВ	7,87	7,37	8,70
Энергия ионизации второго электрона, эВ	16,18	16,76	17,00
Электроотрицательность по Оллреду–Рохову	1,64	1,42	1,52
Степень окисления[a]	2, 3, (4), (5), 6	(2), 3, 4, 6, 8	(3), 4, 6, 8
Температура плавления, °C	1539	2334	3033
Температура кипения, °C	2870	4077	5027
Плотность, г/см^3	7,87	12,41	22,59
Стандартный электродный потенциал $E°(M^{2+}/M^0)$, В	–0,44	+0,25	+0,85

[a] В скобках указана неустойчивая степень окисления.

21.3.1. Высокие степени окисления

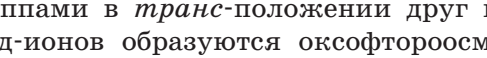
Для железа высшая степень окисления, равная номеру группы, до сих пор не достигнута. Рутений и осмий образуют тетраоксиды MO_4, устойчивость которых возрастает вниз по группе. Высший

оксид осмия образуется при сжигании порошка металла в кислороде, в то время как для синтеза его рутениевого аналога прибегают к окислению рутенатов(+6) хлором в слабокислой среде:

$$Na_2RuO_4 + Cl_2 \rightarrow RuO_4 + 2NaCl$$

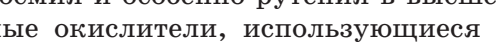
Тетраоксиды рутения и осмия — это легкоплавкие летучие кристаллы (RuO_4 — желтый, OsO_4 — бесцветный) с неприятным запахом. Они построены из тетраэдрических молекул MO_4. Умеренно растворяются в воде (2 г RuO_4/100 г H_2O при 20 °C) и очень хорошо в тетрахлориде углерода, где их молекулярное строение сохраняется. Оксид осмия в незначительной степени взаимодействует с водой, образуя слабый раствор перосмиевой кислоты $H_2[OsO_4(H_2O)_2]$.

В щелочах OsO_4 образует соли — темно-красные перосматы, например $K_2[OsO_4(OH)_2]$. Благодаря большому радиусу атома осмия устойчивым оказывается анион октаэдрической формы с двумя OH-группами в *транс*-положении друг к другу. В присутствии фторид-ионов образуются оксофтороосматы $K_2[OsO_4F_2]$, а в аммиачной среде — нитридоосматы (осмиаматы), анион которых в форме искаженного тетраэдра стабилизирован π-связыванием:



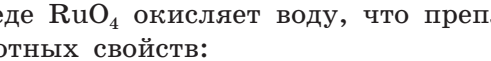
$$OsO_4 + NH_3 + KOH \rightarrow K[OsO_3N]$$

Соединения осмия и особенно рутения в высшей степени окисления — сильные окислители, использующиеся в органическом синтезе. Тетраоксид рутения в солянокислой среде превращается в темно-красные оксохлорорутенаты(+4):



$$RuO_4 + 14HCl + 4KCl \rightarrow K_4[Ru_2OCl_{10}] + 7H_2O + 4Cl_2$$

В щелочной среде RuO_4 окисляет воду, что препятствует проявлению им кислотных свойств:

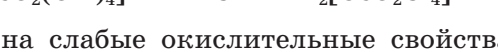


$$2RuO_4 + 4\,KOH \rightarrow 2K_2RuO_4 + O_2 + 2H_2O$$

Для получения пурпурно-красных осматов(+6) требуется введение восстановителя, например этанола:

$$2OsO_4 + C_2H_5OH + 5KOH \rightarrow 2K_2[OsO_2(OH)_4] + CH_3COOK$$

Действием на осматы(+6) соляной кислоты получают хлоридные комплексы:



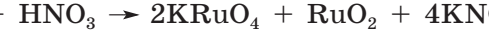
$$K_2[OsO_2(OH)_4] + 4HCl \rightarrow K_2[OsO_2Cl_4] + 4H_2O$$

Это указывает на слабые окислительные свойства этих соединений. В водных растворах осматы(+6) медленно гидролизуются, а при подкислении диспропорционируют на тетраоксид OsO_4 и гидратированный диоксид осмия $OsO_2 \cdot nH_2O$.

При пропускании хлора через оранжевые растворы рутенатов(+6) окраска меняется на желто-зеленую вследствие одноэлектронного окисления аниона. Образующиеся перрутенаты(+7) по

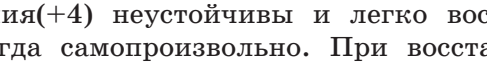
некоторым свойствам напоминают перманганаты. Перрутенат(+7) калия — черные кристаллы, плохо растворимые в воде. Подобно перманганату калия, в сильнощелочной среде или при нагревании он восстанавливается до рутената, выделяя кислород:

$$4KRuO_4 + 4KOH \rightarrow 4K_2RuO_4 + O_2 + 2H_2O$$



$$2KRuO_4 \xrightarrow{440\ ^\circ C} K_2RuO_4 + O_2 + RuO_2$$

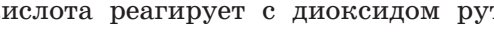
Рутенаты(+6) устойчивы в щелочной среде, но при подкислении диспропорционируют:



$$3K_2RuO_4 + HNO_3 \rightarrow 2KRuO_4 + RuO_2 + 4KNO_3 + 2H_2O$$

Степень окисления +4 наиболее устойчива для осмия. Соединения рутения(+4) неустойчивы и легко восстанавливаются до Ru(+3), иногда самопроизвольно. При восстановлении RuO_4 пероксидом водорода в водном растворе выпадает черный осадок $RuO_2 \cdot xH_2O$, который легко отщепляет воду, превращаясь в диоксид RuO_2 ($t_{разл}$ 955 °C) со структурой рутила.

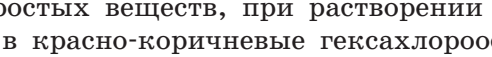
При растворении диоксида рутения в серной кислоте образуются красные растворы, в которых присутствуют различные катионные формы, например $[RuO(H_2O)_5]^{2+}$, $[Ru_4O_6(H_2O)_{12}]^{4+}$. Ни одной соли рутения(+4) в твердом виде выделить не удалось из-за окислительно-восстановительного взаимодействия с анионом. Так, соляная кислота реагирует с диоксидом рутения с выделением хлора:



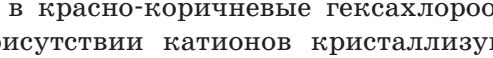
$$2RuO_2 + 8HCl(конц.) \rightarrow 2RuCl_3 + Cl_2 + 4H_2O$$

Стабилизация рутения(+4) может быть достигнута в форме рутенатов(+4), например Na_2RuO_3, и комплексных соединений, преимущественно галогенидных.

Химия осмия(+4) представлена в основном соединениями с азотом и галогенами. Простых неорганических солей осмий не образует. Черные кристаллы тетрахлорида $OsCl_4$ ($t_{пл}$ 323 °C), образующиеся из простых веществ, при растворении в соляной кислоте переходят в красно-коричневые гексахлороосматы. Из этих растворов в присутствии катионов кристаллизуются соли. Высокое сродство к азоту проявляется в легкости замещения двух хлорид-ионов на этилендиамин:



$$OsCl_4 + 2KCl \rightarrow K_2[OsCl_6]$$



$$K_2[OsCl_6] + en \rightarrow [OsCl_4(en)] + 2KCl$$

Соединения железа в степенях окисления +4, +5 и +6 представлены преимущественно ферратами, содержащими тетраэдрические ионы FeO_4^{n-}, где $n = 2 \div 4$. С увеличением степени окисления железа происходит упрочнение связи Fe—O благодаря

усилению π-связывания и повышение устойчивости соответствующих соединений. В водной среде (pH > 8) из анионных форм существует лишь феррат(+6), дающий красно-фиолетовые растворы. Ферраты(+6) получают окислением гидроксида железа(+3) гипохлоритом, бромом или хлором в щелочной среде:

$$2Fe(OH)_3 + 3Br_2 + 10KOH \rightarrow 2K_2FeO_4 + 6KBr + 8H_2O$$

Окислительный потенциал пары $FeO_4^{2-}/Fe(OH)_3$ сильно зависит от pH, что позволяет проводить синтез ферратов в экстремально щелочной среде, используя гексацианоферрат(+3) — достаточно слабый окислитель с pH-независимым потенциалом:

$$3[Fe(CN)_6]^{3-} + Fe(OH)_3 + 5OH^- \rightarrow 3[Fe(CN)_6]^{4-} + FeO_4^{2-} + 4H_2O$$

Твердые ферраты при сильном нагревании восстанавливаются:

$$2K_2FeO_4 \xrightarrow{700\ ^\circ C} K_3FeO_4 + KFeO_2 + O_2$$

При введении в раствор феррата(+6) ионов бария выпадает красный осадок $BaFeO_4 \cdot H_2O$, который при слабом нагревании обезвоживается. Ферраты — сильные окислители, особенно в кислой среде. Даже на холоде они окисляют аммиак до азота, превращаясь в соединения железа(+3):

$$2K_2FeO_4 + 2NH_3 \rightarrow 2FeOOH + N_2 + 4KOH$$

Концентрированная соляная кислота реагирует с ферратами(+6) с выделением хлора:

$$2K_2FeO_4 + 16HCl \rightarrow 2FeCl_3 + 3Cl_2 + 4KCl + 8H_2O$$

Водные растворы ферратов со временем разлагаются, выделяя кислород. Процесс сильно ускоряется даже при слабом подкислении:

$$4K_2FeO_4 + 10H_2SO_4 \rightarrow 2Fe_2(SO_4)_3 + 3O_2\uparrow + 4K_2SO_4 + 10H_2O$$

Черные порошки ферратов(+4) получают окислением оксидов железа пероксидами в инертной атмосфере:

$$12KO_2 + Fe_3O_4 \rightarrow 3K_4FeO_4 + 8O_2$$

В водном растворе ферраты(+4) диспропорционируют:

$$3Na_4FeO_4 + 6H_2O \rightarrow Na_2FeO_4 + 2FeOOH + 10NaOH$$

21.3.2. Степень окисления +3

Степень окисления +3 наиболее характерна для железа. Она соответствует электронной конфигурации $3d^5$, т. е. наполовину заполненному d-подуровню. В неорганических солях и в боль-

шинстве комплексных соединений реализуется высокоспиновое состояние $t_{2g}^3 e_g^2$ с пятью неспаренными электронами. Повышенная устойчивость такой электронной конфигурации обуславливает низкую вероятность перехода электронов с одной орбитали на другую и, как следствие, слабую окраску. Ион $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ придает солям (например, железоаммонийным квасцы $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$) бледно-аметистовый цвет.

Смешанный оксид железа(+2,+3) магнетит Fe_3O_4 со структурой обращенной шпинели — черный ферромагнитный порошок. В этом оксиде все ионы Fe^{2+} и половина ионов Fe^{3+} расположены в октаэдрических пустотах анионной подрешетки, а другая половина ионов Fe^{3+} — в тетраэдрических: $Fe^{3+}[Fe^{2+}Fe^{3+}]O_4$. Он взаимодействует с растворами кислот, образуя соли железа(+2) и (+3):

$$Fe_3O_4 + 8HCl \rightarrow FeCl_2 + 2FeCl_3 + 4H_2O$$

Для оксида железа(+3) известно пять полиморфных модификаций, из которых наиболее устойчив красный гематит α-Fe_2O_3 со структурой корунда. Подобно корунду, он обладает низкой реакционной способностью, но, в отличие от корунда, парамагнитен. Гематит образуется при дегидратации оксогидроксида железа(+3), при разложении железного купороса при 700–800 °C. При окислении магнетита кислородом образуется желтая ферримагнитная модификация оксида железа(+3), которая сохраняет характерную для магнетита структуру шпинели, но имеет дефицит атомов железа. Эта фаза изоструктурна оксиду алюминия γ-Al_2O_3 и, подобно последнему, обладает высокой реакционной способностью. В природе она встречается в виде минерала маггемита (γ-Fe_2O_3). При нагревании до 600–700 °C маггемит превращается в гематит.

Маггемит легко растворяется в растворах кислот и медленно в концентрированных щелочах, что свидетельствует о его амфотерности с преобладанием основных свойств:

$$Fe_2O_3 + 6HCl \rightarrow 2FeCl_3 + 3H_2O$$

$$Fe_2O_3 + 6KOH(\text{конц.}) + 6H_2O \rightarrow 2K_3[Fe(OH)_6]$$

Гематит переводят в раствор сплавлением с щелочами или карбонатами:

$$Fe_2O_3 + Na_2CO_3 \xrightarrow{t} 2NaFeO_2 + CO_2\uparrow$$

Образующиеся ферриты при выщелачивании водой полностью гидролизуются до коричневого осадка гидроксида переменного состава, который со временем превращается в оксогидроксид FeOOH, существующий, подобно оксогидроксиду алюминия, в α- и γ-формах.

Соединения железа(+3) в водных растворах устойчивы к окислению и восстановлению. Соли железа(+3) в растворах сильно

гидролизованы. При гидролизе происходит депротонирование координированных молекул воды или замещение их на мостиковые OH-группы, т. е. поликонденсация:

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftarrows [Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+} + H_3O^+ \qquad pK = 2{,}7$$

$$2[Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+} \rightleftarrows [(H_2O)_5FeOFe(H_2O)_5]^{4+} + H_2O \qquad pK = 3{,}0$$

Все это приводит к понижению симметрии окружения и появлению окраски, вызванной полосой переноса заряда.

Гидролиз часто заканчивается образованием золя гидроксида железа, поэтому водные растворы многих солей железа(+3) имеют характерный желто-коричневый цвет. В присутствии ацетат-ионов может быть получен оксоацетат $[Fe_3O(CH_3COO)_6](CH_3COO)$, описанный на примере алюминия.

Соли слабых кислот (сульфид, карбонат, сульфит, селенит) не могут быть выделены из водного раствора вследствие полного необратимого гидролиза:

$$Fe_2(SO_4)_3 + 3Na_2S + 4H_2O \rightarrow 2FeOOH\downarrow + 3Na_2SO_4 + 3H_2S\uparrow$$

Окислительные свойства соединений железа(+3) проявляются в кислотной среде в присутствии сильных восстановителей — иодида, сульфита, сульфида, гидразина, а также малоактивных металлов (меди, свинца):

$$2Fe_2(SO_4)_3 + 2(NH_3OH)HSO_4 \rightarrow 4FeSO_4 + N_2O + 4H_2SO_4 + H_2O$$

$$Fe_2(SO_4)_3 + 2KI \rightarrow 2FeSO_4 + K_2SO_4 + I_2$$

При смешении ионов Fe^{3+} с водными растворами сульфидов, помимо гидролиза, важно учитывать возможность реакций с электронным переносом. Скорость взаимно усиливающегося гидролиза снижается при уменьшении pH раствора сульфида. Поэтому при замене сульфида натрия на сульфид аммония выпадает черный осадок, преимущественно состоящий из сульфида железа:

$$Fe_2(SO_4)_3 + 3(NH_4)_2S \rightarrow 2FeS\downarrow + S\downarrow + 3(NH_4)_2SO_4$$

Железо(+3) тяготеет к хелатирующим кислород-донорным лигандам, таким как ацетилацетонат или оксалат. Зеленые кристаллы триоксалатоферрата(+3) калия кристаллизуются из растворов солей железа в присутствии избытка оксалат-ионов:

$$FeCl_3 + 3K_2C_2O_4 \rightarrow K_3[Fe(C_2O_4)_3] + 3KCl$$

На свету продукт желтеет вследствие внутримолекулярного окислительно-восстановительного превращения:

$$[Fe(C_2O_4)_3]^{3-} \xrightarrow{h\nu} Fe^{2+} + C_2O_4^{\bullet -} + 2C_2O_4^{2-}$$

$$C_2O_4^{\bullet -} \rightarrow CO_2 + CO_2^{\bullet -}$$

$$[Fe(C_2O_4)_3]^{3-} + CO_2^{\bullet -} \rightarrow Fe^{2+} + 3C_2O_4^{2-} + CO_2$$

Комплексообразование понижает окислительную активность железа(+3), так как комплексы железа(+2) с d^6-конфигурацией термодинамически более устойчивы. Например, водный раствор триоксалатоферрата, в отличие от простых солей железа(+3), не выделяет иод из иодида калия.

Аммиакаты железа(+3) в водных растворах неустойчивы и могут быть получены взаимодействием безводных галогенидов с аммиаком. Интенсивная красная окраска, возникающая при действии роданида на растворы солей железа(+3), связана с замещением одной молекулы воды в координационной сфере железа на монодентатный роданид-анион:

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + SCN^- \rightarrow [FeSCN(H_2O)_5]^{2+}$$

В присутствии фторид-ионов красный раствор мгновенно обесцвечивается, что свидетельствует о большей устойчивости фторидных комплексов.

Большинство комплексов железа(+3) высокоспиновые. Примером низкоспинового комплекса служит красная кровяная соль — гексацианоферрат(+3) калия. Это вещество препаративно получают по обменной реакции:

$$Fe_2(SO_4)_3 + 3Ba(CN)_2 + 6KCN \rightarrow 2K_3[Fe(CN)_6] + 3BaSO_4$$

Красная кровяная соль проявляет окислительные свойства, хотя ее стандартный потенциал почти в 2 раза ниже, чем у аква-иона железа(+3) (рис. 21.3).

Обе эти комплексные формы железа — окисленная и восстановленная — не претерпевают изменений в растворах разной кислотности. В то же время для многих восстановителей потенциал зависит от pH. Поэтому сильно повышая щелочность среды, удается существенно понизить потенциал восстановителя и окислить воду:

$$4K_3[Fe(CN)_6] + 4KOH(конц.) \rightarrow 4K_4[Fe(CN)_6] + O_2 + 2H_2O$$

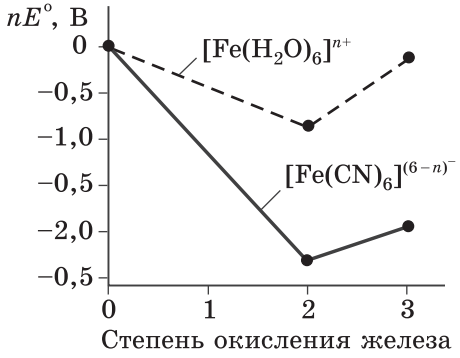


Рис. 21.3. Сравнение окислительных свойств гексааква- и гексацианокомплексов железа(+3) и (+2)

Галогениды железа(+3) в обычных условиях — твердые вещества, растворимые в воде. Их водные растворы интенсивно окрашены благодаря вхождению галогенид-ионов в координационную сферу железа и из-за гидролиза, который при длительном кипячении протекает необратимо. Для получения безводных галогенидов проводят синтез из простых веществ, а также галогенирование смеси гематита с углем. Устойчивость галогенидов к внутримолекулярному электронному переносу понижается с увеличением восстановительной активности галогена. Механизм электронного переноса включает взаимодействие с растворителем, поэтому иодид железа FeI_3 в водном растворе неустойчив. Он может быть получен при взаимодействии иодокарбонила железа с иодом в гексане на свету:

$$2Fe(CO)_4I_2 + I_2 \rightarrow 2FeI_3 + 8CO$$

Рутений образует устойчивые соединения в степени окисления +3. Безводный хлорид рутения $RuCl_3$ (черно-коричневые кристаллы, $t_{разл}$ 500 °C) получают из простых веществ, а препаративный синтез триодида осуществляют путем восстановления высшего оксида иодоводородной кислотой:

$$2RuO_4 + 16HI(водн.) \rightarrow 2RuI_3 + 5I_2 + 8H_2O$$

Аналогичная реакция с соляной кислотой приводит к образованию красного гигроскопичного порошка «трихлорида рутения» $RuCl_3 \cdot 3H_2O$, представляющего собой сложную смесь галогенидных комплексов. Ее часто используют в препаративных синтезах.

Рутений(+3) образует низкоспиновые октаэдрические комплексы, например темно-зеленый триоксалаторутенат(+3) или красный пентахлороакварутенат(+3):

$$RuCl_3 \cdot 3H_2O + 2NaCl \rightarrow Na_2[RuCl_5(H_2O)] + 2H_2O$$

$$RuCl_3 \cdot 3H_2O + 3K_2C_2O_4 \rightarrow K_3[Ru(C_2O_4)_3] + 3KCl + 3H_2O$$

В водном растворе на свету оксалатный комплекс окисляется кислородом воздуха в коричневый комплекс рутения(+4):

$$4K_3[Ru(C_2O_4)_3] + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4K_2[Ru(C_2O_4)_3] + 4KOH$$

Сильные окислители, например гипохлорит, в зависимости от pH переводят Ru(+3) в RuO_4^{2-} (pH > 12), RuO_4^- (pH 10), RuO_4 (pH 6).

Соединения осмия(+3) менее устойчивы и изучены гораздо хуже соединений рутения. При восстановлении осматов(+6) концентрированной соляной кислотой образуется красный гексахлороосмат(+3) $K_3[OsCl_6]$:

$$2K_2[OsO_2(OH)_4] + 16HCl(конц.) + 2KCl \rightarrow$$
$$\rightarrow 2K_3[OsCl_6] + 3Cl_2 + 12H_2O$$

Это вещество проявляет восстановительные свойства.

21.3.3. Степень окисления +2

Степень окисления +2 наиболее типична для железа и неустойчива у его тяжелых аналогов.

Оксид железа(+2) встречается в природе в виде минерала вюстита. Это темный порошок нестехиометрического состава $Fe_{1-x}O$ ($0{,}05 < x < 0{,}16$) со структурой галита. Он растворяется в кислотах, но устойчив в щелочных растворах. Слабую амфотерность с явным преобладанием основных свойств иллюстрируют его реакции с оксидами активных металлов. Так, при сплавлении с оксидом натрия образуется феррит(+2) Na_4FeO_3, в структуре которого присутствуют плоско-треугольные ионы FeO_3^{4-}. При нагревании на воздухе это вещество легко окисляется, превращаясь в магнетит или гематит. При пиролизе оксалата железа(+2) образуется мелкодисперсный вюстит:

$$FeC_2O_4 \xrightarrow{t} FeO + CO + CO_2$$

На воздухе продукт реакции самораскаляется.

При растворении железа в разбавленной серной или хлорной кислоте образуются бледно-зеленые растворы, содержащие гексааква-ионы $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ с конфигурацией $t_{2g}^4 e_g^2$. Благодаря различному числу электронов на t_{2g}-орбиталях ион гексаакважелеза(+2) претерпевает слабое ян-теллеровское искажение.

Другие соли железа(+2) получают восстановлением солей железа(+3) железом или по реакциям обмена. Ион $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ лишь в слабой степени подвержен гидролизу ($K_{г1} = 3{,}2 \cdot 10^{-10}$), о чем свидетельствует выпадение осадка среднего карбоната при действии соды:

$$FeSO_4 + Na_2CO_3 \rightarrow FeCO_3\downarrow + Na_2SO_4$$

Гидроксид железа(+2) выпадает в виде белого осадка при добавлении щелочей к растворам солей железа(+2), если реакцию проводят в инертной атмосфере с использованием дегазированной воды, не содержащей растворенного кислорода. Осаждение гидроксида железа(+2) вследствие его высокой основности ($pK_b = 3{,}9$) происходит в среде, близкой к нейтральной; по основным свойствам это вещество приближается к гидроксиду марганца. Слабая амфотерность гидроксида железа(+2) проявляется лишь в очень крепких щелочных растворах, при $pH > 13{,}5$ он начинает медленно растворяться, образуя гидроксокомплексы $[Fe(OH)_4]^{2-}$, $[Fe(OH)_6]^{4-}$.

Все соединения железа(+2) — сильные восстановители и на воздухе легко окисляются. Белый осадок гидроксида железа(+2) практически мгновенно темнеет, превращаясь в грязно-зеленый, который содержит железо(+2) и железо(+3):

$$12Fe(OH)_2 + 3O_2 + (x - 12)H_2O \rightarrow 4Fe_3O_4 \cdot xH_2O$$

При длительном стоянии на воздухе цвет осадка становится бурым из-за полного окисления железа. Если использовать гипохлорит, пероксид водорода или бромную воду, можно сразу получить оксогидроксид железа(+3):

$$2Fe(OH)_2 + Br_2 + 2NaOH \rightarrow 2FeOOH\downarrow + 2NaBr + 2H_2O$$

В инертной атмосфере при комнатной температуре гидроксид железа(+2) постепенно разлагается на магнетит Fe_3O_4 и водород, при быстром нагревании до 200 °C обезвоживается, превращаясь в вюстит FeO.

Железо(+2) образует соли почти со всеми кислотами, кроме азотистой, поскольку нитриты восстанавливаются ионом Fe^{2+} до NO уже при комнатной температуре. В водном растворе ионы Fe^{2+} окисляются кислородом воздуха, о чем свидетельствует появление желто-коричневой окраски:

$$4FeSO_4 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Fe(OH)SO_4$$

Крупнокристаллические соли более устойчивы к окислению. Наиболее известна соль Мора $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ — двойной сульфат железа(+2)-аммония со структурой шенита. Высокая устойчивость соли Мора к окислению и выветриванию объясняется развитой системой водородных связей между ионами аммония и молекулами воды, входящими в координационную сферу железа в виде гексааква-ионов $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$.

В лабораториях сульфат железа(+2) — часто используемый реактив. Из раствора эта соль кристаллизуется в виде гептагидрата $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, называемого железным купоросом. Красивые бледно-голубые кристаллы этого кристаллогидрата, в отличие от соли Мора, при хранении выветриваются, превращаясь в белый порошок, и на воздухе постепенно желтеют вследствие окисления Fe(+2). Выветривание железного купороса объясняется тем, что в его структуре присутствует одна молекула внешнесферной воды, которая легко покидает кристаллическую решетку, поэтому формулу этого вещества следует записывать в виде $[Fe(H_2O)_6]SO_4 \cdot H_2O$.

Соли железа(+2) — сильные восстановители. Они обесцвечивают подкисленный раствор перманганата калия, хлорную и бромную воду, восстанавливают дихромат до солей хрома(+3). Для окисления ионов Fe^{2+} удобно использовать азотную кислоту:

$$6FeSO_4 + 3H_2SO_4 + 2HNO_3 \rightarrow 3Fe_2(SO_4)_3 + 2NO\uparrow + 2H_2O$$

Для железа(+2) характерны лабильные высокоспиновые октаэдрические комплексы, к которым относится упомянутый выше гексааква-ион $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$.

При действии на соли железа(+2) избытком аммиака осаждается гидроксид железа(+2). Аммиакаты железа(+2) могут быть полу-

чены лишь в неводных средах, а в водном растворе они необратимо гидролизуются:

$$FeCl_2(\text{безводн.}) + 6NH_3 \rightarrow [Fe(NH_3)_6]Cl_2$$

$$[Fe(NH_3)_6]Cl_2 + 2H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 + 2NH_4Cl + 4NH_3$$

Низкоспиновые комплексы железо образует только с лигандами сильного поля — цианидом, дипиридилом и фенантролином. Благодаря конфигурации t_{2g}^6 с полностью заселенными t_{2g}-орбиталями в этих комплексах сочетается высокая термодинамическая и кинетическая устойчивость. Гексацианоферрат(+2) калия $K_4[Fe(CN)_6]$ известен как желтая кровяная соль. По токсичности она в силу несколько большей инертности уступает аналогичному комплексу железа(+3) $K_3[Fe(CN)_6]$ — красной кровяной соли. В отличие от простых солей железа(+2) гексацианоферрат(+2) устойчив в присутствии кислорода, но может быть окислен хлором:

$$2K_4[Fe(CN)_6] + Cl_2 \rightarrow 2K_3[Fe(CN)_6] + 2KCl$$

Взаимодействие ионов железа(+2) с анионами красной кровяной соли или ионов железа(+3) с анионами желтой кровяной соли приводит к образованию так называемой «сини» состава $KFeFe(CN)_6 \cdot nH_2O$; это координационный каркасный полимер, в котором атомы железа(+2) и железа(+3) связаны цианидными мостиками. Интенсивная окраска этого вещества объясняется переходами электронов от Fe^{2+} к Fe^{3+} по цианидным мостикам.

Известно несколько тетраэдрических высокоспиновых комплексов железа(+2), преимущественно галогенидных, которые образуются в неводных средах:

$$2CsCl + FeCl_2 \rightarrow Cs_2[FeCl_4]$$

В галогенидах железа(+2) по сравнению с аналогичными соединениями железа(+3) степень ионности связи более высокая. Фторид железа(+2) — белый тугоплавкий порошок со структурой рутила, не растворяется в воде. У других галогенидов железа слоистая структура, они растворимы в воде и гигроскопичны.

Известное металлоорганическое соединение железа(+2) ферроцен $Fe(Cp)_2$ образуется в виде желто-оранжевых кристаллов при взаимодействии хлорида железа(+2) с циклопентадиеном HCp в присутствии основания:

$$FeCl_2 + 2NaCp \rightarrow Fe(Cp)_2 + 2NaCl$$

При нагревании в инертной атмосфере ферроцен, имеющий молекулярное строение, возгоняется. Молекула ферроцена напоминает гамбургер, в центре которого расположен атом железа, а сверху и снизу от него — циклопентадиенильные кольца, параллельные друг другу, но находящиеся в антипризматической конформации

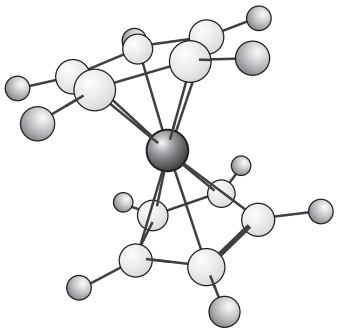


Рис. 21.4. Строение молекулы ферроцена

(рис. 21.4). Каждое пентадиенильное кольцо своими пятью атомами углерода образует с атомом железа по пять связей; такой тип координации обозначают η_5. Циклопентадиенильные группы надежно защищают атом железа от окисления: вещество устойчиво не только при хранении на воздухе, но и при обработке горячим концентрированным раствором соляной кислоты.

Химия рутения(+2) и осмия(+2) представлена низкоспиновыми комплексами. Преобладают октаэдрические комплексы с КЧ = 6 (t_{2g}^6). Розовые растворы, содержащие $[Ru(H_2O)_6]^{2+}$, получают восстановлением тетраоксида рутения металлическим свинцом. Ионы гексааквaрутения(+2) $[Ru(H_2O)_6]^{2+}$ — сильные восстановители, на воздухе рутений(+2) быстро окислятся до $[Ru(H_2O)_6]^{3+}$ и цвет раствора становится желтым. По этой причине соли рутения(+2) с большинством неорганических кислот, анионы которых способны проявлять окислительные свойства, не получены. Катион гексааквaрутения(+2) $[Ru(H_2O)_6]^{2+}$ в водном растворе способен восстанавливать даже перхлорат ClO_4^- — один из самых индифферентных ионов.

Аммиачный комплекс рутения(+2) может обратимо связывать молекулярный азот:

$$[Ru(NH_3)_5(H_2O)]Cl_2 + N_2 \rightarrow [Ru(NH_3)_5(N_2)]Cl_2 + H_2O$$

При восстановлении хлорида рутения(+3) водородом в момент выделения образуются «рутениевые сини», состоящие из полиядерных хлоридных кластеров, например $[Ru_5Cl_{12}]^-$.

Химия осмия(+2) ограничена в основном соединениями с π-акцепторными лигандами — цианидом, дипиридилом, фосфинами. Некоторые соединения по строению напоминают аналогичные комплексы рутения, но они менее устойчивы. Это свидетельствует об уменьшении устойчивости степени окисления +2 вниз по этой группе.

21.4. Соединения элементов девятой группы

21.4.1. Соединения кобальта, родия и иридия в высоких степенях окисления

Как известно, устойчивость переходных металлов в высоких степенях окисления возрастает вниз по группе. Для кобальта достигнута максимальная степень окисления +4 (табл. 21.2), а его

Таблица 21.2. Свойства элементов девятой группы и соответствующих простых веществ

Свойство	Co	Rh	Ir
Порядковый номер	27	45	77
Электронная конфигурация	$3d^7 4s^2$	$4d^8 5s^1$	$4f^{14} 5d^7 6s^2$
Атомный радиус, пм	125	134	136
Энергия ионизации первого электрона, эВ	7,86	7,46	9,10
Энергия ионизации второго электрона, эВ	17,06	18,01	17,00
Электроотрицательность по Оллреду–Рохову	1,70	1,45	1,55
Степени окисления[a]	2, 3, (4)	(1), 2, 3, 4, (6)	(1), 2, 3, 4, 5, (6)
Температура плавления, °C	1490	2237	2719
Температура кипения, °C	3100	3730	4405
Плотность, г/см^3	8,90	12,41	22,56
Стандартный электродный потенциал $E°(M^{3+}/M^0)$, В	+0,45	+0,76	+1,00

[a] В скобках указана неустойчивая степень окисления.

тяжелые аналоги образуют гексафториды. Если соединения кобальта(+4) и родия(+4) неустойчивы и проявляют свойства сильных окислителей, то для иридия в некоторых случаях степень окисления +4 более стабильна.

Гексафториды родия RhF_6 и иридия IrF_6 получают из простых веществ при повышенной температуре и давлении. Эти летучие вещества молекулярного строения энергично окисляют воду и горят в хлоре:

$$2IrF_6 + 10H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow 2(IrO_2 \cdot 2H_2O)\downarrow + O_2\uparrow + 12HF$$

$$2RhF_6 + 3Cl_2 \rightarrow 2RhF_3 + 6ClF$$

При слабом нагревании гексафториды MF_6 отщепляют фтор, превращаясь в пентафториды MF_5 (рис. 21.5), состоящие из тетраядерных молекул с мостиковыми атомами фтора.

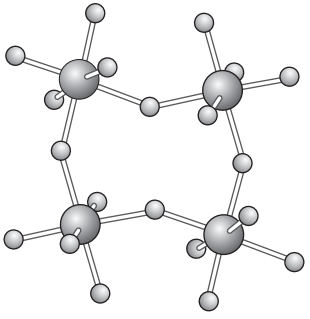


Рис. 21.5. Строение пентафторида иридия

Пентафториды в неводных средах ведут себя как кислоты Льюиса:

$$RhF_5 + KF \xrightarrow{HF(ж)} K[RhF_6]$$

а при попадании в воду необратимо гидролизуются:

$$4IrF_5 + 18H_2O \rightarrow 4(IrO_2 \cdot 2H_2O)\downarrow + O_2\uparrow + 20HF$$

Соединения кобальта(+4) немногочисленны. При окислении солей кобальта в щелочных растворах гипохлоритом или озоном образуется черный порошок гидратированного диоксида неизвестного строения:

$$Co(OH)_2 + O_3 \rightarrow CoO_2 + O_2 + H_2O$$

Он проявляет сильные окислительные свойства, при слабом нагревании легко отдает кислород. Более устойчивы красно-коричневые кобальтаты(+4) — продукты щелочного окисления соединений кобальта надпероксидами или кислородом:

$$12KO_2 + Co_3O_4 \rightarrow 3K_4CoO_4 + 8O_2$$

Эти вещества состоят из отдельных тетраэдров CoO_4 или из октаэдров CoO_6, связанных общими ребрами в бесконечные цепи. Кобальтаты(+4) разлагаются водой и кислотами, выделяя кислород:

$$2K_4CoO_4 + 6H_2SO_4 \rightarrow 2CoSO_4 + 4K_2SO_4 + O_2\uparrow + 6H_2O$$

Кобальт(+4) может быть стабилизирован в гетерополисоединении состава $K_6CoMo_9O_{32} \cdot 6H_2O$, кристаллизующемся при окислении соли кобальта(+2) персульфатом в присутствии гептамолибдата. Устойчив также фторидный комплекс, который образуется в виде желтого порошка при окислении хлорида кобальта(+2) фтором:

$$CoCl_2 + 2CsCl + 3F_2 \rightarrow Cs_2[CoF_6] + 2Cl_2$$

Этот комплекс, несмотря на наличие в его составе лигандов слабого поля, — низкоспиновый (t_{2g}^5-конфигурация), что объясняется высоким параметром расщепления Δ_o.

Из немногих соединений родия(+4) известны хлоридные комплексы. Например, зеленый $Cs_2[RhCl_6]$ образуются при окислении гексахлородата(+3) сульфатом церия(+4) и хлором; водой это соединение разлагается с выделением хлора. При сплавлении порошка родия с щелочами могут быть получены родаты, например Na_2RhO_3. Все соединения родия(+4) — сильные окислители.

Для иридия степень окисления +4 более устойчива, чем для других элементов группы. Наиболее устойчивы галогенидные комплексы, например гексахлороиридат(+4), образущийся при хлорировании смеси порошка иридия с хлоридом калия:

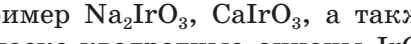
$$2KCl + Ir + 2Cl_2 \xrightarrow{625\ ^\circ C} K_2IrCl_6$$

Темно-красные кристаллы этой комплексной соли растворимы в воде. В отличие от аналогичного комплекса родия(+4) гексаиридат(+4) — слабый окислитель, хотя и вытесняет иод из раствора иодида калия:

$$K_2[IrCl_6] + KI \rightarrow K_3[IrCl_6] + {}^1/_2I_2$$

Действием щелочи на хлороиридаты(+4) получают темно-синий осадок гидратированного оксида $IrO_2 \cdot 2H_2O$, который легко растворяется как в соляной кислоте, так и в избытке щелочи:

$$IrO_2 + 6HCl \rightarrow H_2[IrCl_6] + 2H_2O$$



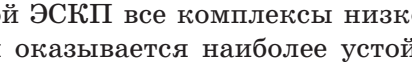
$$IrO_2 + 2KOH + 2H_2O \rightarrow K_2[Ir(OH)_6]$$

Иридий образует единственный оксид — черный диоксид IrO_2 со структурой рутила. Сплавлением IrO_2 с щелочами получены иридаты(+4), например Na_2IrO_3, $CaIrO_3$, а также Cs_4IrO_4, в котором содержатся плоско-квадратные анионы IrO_4^{4-}.

21.4.2. Степень окисления +3

Степень окисления +3 соответствует электронной конфигурации d^6, которая оказывается наиболее устойчивой как термодинамически, так и кинетически в низкоспиновых октаэдрических комплексах (t_{2g}^6). Именно поэтому для родия и иридия, у которых в силу высокой ЭСКП все комплексы низкоспиновые, данная степень окисления оказывается наиболее устойчивой, в то время как для кобальта ее стабилизируют лишь лиганды сильного и среднего поля. В то же время, в случае лигандов слабого поля, с которыми кобальт(+3) вынужден образовывать высокоспиновые комплексы, данная степень окисления оказывается нестабильной. Именно поэтому простые соли кобальта(+3) неустойчивы и являются сильными окислителями.

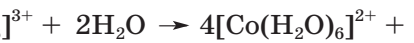
Растворы, содержащие ионы гексааквакобальта(+3), имеют синюю окраску. Они очень неустойчивы, при разложении выделяется кислород:



$$4[Co(H_2O)_6]^{3+} + 2H_2O \rightarrow 4[Co(H_2O)_6]^{2+} + 4H^+ + O_2\uparrow$$

Синие пластинчатые кристаллы $Co_2(SO_4)_3 \cdot 18\,H_2O$ образуются при анодном окислении сульфата кобальта(+2) в сернокислом растворе и последующем охлаждении до 0 °C. При добавлении сульфата щелочного металла кристаллизуются темно-синие квасцы $CsCo(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Известны и другие соли кобальта(+3). Все они — сильные окислители и разлагаются водой.

При окислении растворов солей кобальта(+2) пероксидом водорода, гипохлоритом, бромной водой в щелочной среде выпадает коричневый осадок оксогидроксида CoOOH:



$$2CoSO_4 + 6KOH + Br_2 \rightarrow 2CoOOH\downarrow + 2KBr + 2K_2SO_4$$

Осадок растворяется в концентрированной серной кислоте с образованием зеленых растворов, содержащих гидросульфатные комплексы кобальта. В кислой среде оксогидроксид кобальта — сильный окислитель, вытесняет кислород из воды:

$$2CoOOH + 2H_2SO_4(\text{разб.}) \rightarrow 2CoSO_4 + O_2\uparrow + 2H_2O$$

Оксогидроксид кобальта при сплавлении с щелочами превращается в кобальтаты(+3), например $NaCoO_2$, Na_5CoO_4, что доказывает его амфотерность.

Для кобальта(+3) характерны октаэдрические низкоспиновые комплексы. Наличие полностью заселенных t_{2g}-орбиталей делает их химически инертными, что усложняет синтез из них других соединений по реакциям обмена. Общий метод получения комплексных соединений кобальта(+3) заключается в окислении солей кобальта(+2) в присутствии лиганда. Так, при пропускании воздуха через аммиачный раствор хлорида кобальта(+2) появляется красное окрашивание, вызванное образованием аммиаката кобальта(+3):

$$4CoCl_2 + 16NH_3 + 4NH_4Cl + O_2 \rightarrow 4[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2 + 2H_2O$$

Окисление протекает в несколько стадий через коричневый интермедиат с мостиковой пероксогруппой, который может быть выделен в свободном виде.

При окислении аммиачного комплекса кобальта(+2) в присутствии активированного угля образуется гексаммин, выпадающий в виде винно-красных кристаллов:

$$4CoCl_2 + 20NH_3 + 4NH_4Cl + O_2 \xrightarrow[\text{уголь}]{\text{активир.}} 4[Co(NH_3)_6]Cl_3 + 2H_2O$$

Тетраммины кобальта(+3) получают, вводя в синтез наряду с аммиаком карбонат-ионы; эти бидентатные лиганды можно легко удалить при последующем подкислении:

$$4CoSO_4 + 4(NH_4)_2CO_3 + 8NH_3 + O_2 \rightarrow 4[Co(NH_3)_4CO_3]SO_4 + 2H_2O$$

После охлаждения раствора выделяются гранатово-красные призматические кристаллы. Обработкой их раствором серной кислоты получают сульфат *цис*-диакватетрамминкобальта(+3) $[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]SO_4$, из которого при последовательной обработке концентрированной серной и соляной кислотами получают зеленые кристаллы *транс*-$[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$.

При кипячении раствора соли кобальта, подкисленного уксусной кислотой, с избытком нитрита калия выпадает желтый осадок гексанитрокобальтата калия:

$$Co(NO_3)_2 + 7KNO_2 + 2CH_3COOH \rightarrow$$
$$\rightarrow K_3[Co(NO_2)_6]\downarrow + NO\uparrow + 2CH_3COOK + 2KNO_3 + H_2O$$

Розово-красный осадок нитритного комплекса образуется при замещении атома хлора в ионе пентамминкобальта(+3) на нитритную группу:

$$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2 + NaNO_2 \rightarrow [Co(NH_3)_5(ONO)]Cl_2 \downarrow + NaCl$$

Нитритный комплекс превращается в слабокислой среде в желтый нитро-комплекс:

$$\underset{\text{розово-красный нитрито-комплекс}}{[Co(NH_3)_5(ONO)]Cl_2} \xrightarrow{H^+} \underset{\text{желтый нитро-комплекс}}{[Co(NH_3)_5(NO_2)]Cl_2}$$

В твердом соединении изомеризация происходит спонтанно, но за более длительное время — в течение нескольких недель (константа скорости составляет 10^{-4} с$^{-1}$ при 58 °С). Обратный переход возможен лишь при фотохимической активации. Под действием кислот нитритный комплекс разрушается.

Из комплексов с хелатирующими кислород-донорными лигандами наиболее известен зеленый триоксалатокобальтат(+3) $K_3[Co(C_2O_4)_3]$. Его синтезируют, действуя на нитрат кобальта оксалатом калия и пероксидом водорода:

$$2Co(NO_3)_2 + 5K_2C_2O_4 + H_2C_2O_4 + H_2O_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow 2K_3[Co(C_2O_4)_3] + 4KNO_3 + 2H_2O$$

Окисление солей кобальта(+2) кислородом в присутствии лигандов проходит через стадию образования диядерных супероксокомплексов, некоторые удается выделить в твердом виде:

$$2CoCl_2 + O_2 + 10KCN \rightarrow K_6[Co_2(O_2)(CN)_{10}] + 4KCl$$

Одним из немногочисленных примеров высокоспинового комплекса кобальта(+3) является гексафторокобальтат(+3). Синтез его проводят окислением фторида кобальта фтором:

$$2CoF_2 + F_2 + 6CsF \rightarrow 2Cs_3[CoF_6]$$

Этот лабильный комплекс мгновенно разлагается водой.

Степень окисления +3 наиболее устойчива у платиновых металлов девятой группы. При растворении в кислотах оксида родия(+3) образуются желтые растворы, содержащие диамагнитные (t_{2g}^6-конфигурация) ионы $[Rh(H_2O)_6]^{3+}$, из которых кристаллизуются соли, например сульфат $Rh_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ или квасцы $CsRh(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Комплексы родия(+3) и иридия(+3) во многом напоминают комплексы кобальта(+3): они октаэдрические и низкоспиновые, даже с лигандами слабого поля. Все эти вещества диамагнитны и практически не проявляют окислительных свойств. Сходство с кобальтом распространяется на целые типы комплексных соединений, например пента- и гексаммины, цианидные и оксалатные комплексы. Известны также мостиковые супероксо-димеры.

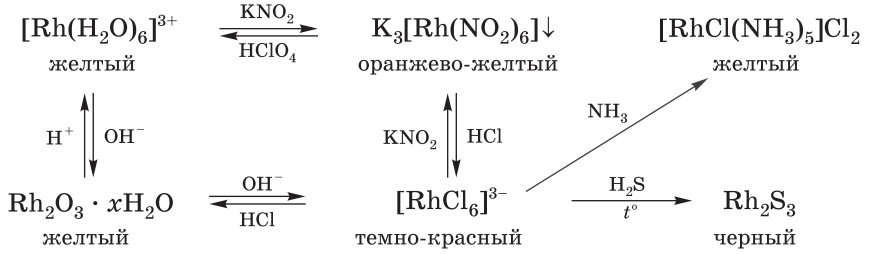


Рис. 21.6. Взаимные превращения соединений родия(+3)

В химии родия(+3) важную роль играют комплексные хлориды, которые, в отличие от катионных комплексов, имеют большую лабильность. Гексахлородат(+3) $Na_3[RhCl_6]$ получают нагреванием смеси безводного трихлорида родия и хлорида натрия в токе хлора при 300 °С. При растворении в воде и упаривании раствора вещество выделяется в виде гидрата интенсивно красного цвета. Действием щелочи на водные растворы гексахлородатов или солей родия(+3) выделяют желтый осадок гидратированного оксида $Rh_2O_3 \cdot nH_2O$. Он растворяется в кислотах, а с щелочами реагирует лишь при сплавлении, образуя родаты, например $NaRhO_2$ (рис. 21.6).

Соединения иридия(+3) по строению и участию в реакциях замещения напоминают аналогичные комплексы родия(+3), однако, в отличие от них, проявляют восстановительные свойства (рис. 21.7).

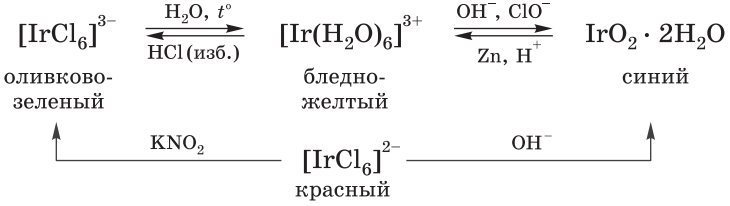


Рис. 21.7. Реакции соединений иридия(+3) и (+4)

Желтый диамагнитный ион гексаакваиридия(+3) может быть получен при растворении гидратированного оксида в хлорной кислоте; в твердом виде он известен в квасцах $CsIr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. При действии щелочей на растворы солей иридия(+3) образуется зеленый осадок гидратированного оксида $Ir_2O_3 \cdot xH_2O$, растворимый не только в кислотах, но и в щелочах с образованием гексагидроксоиридатов(+3) $[Ir(OH)_6]^{3-}$. Соли иридия(+3), в отличие от аналогичных соединений кобальта и родия, на воздухе легко окисляются до соединений иридия(+4).

21.4.3. Степень окисления +2

Степень окисления +2 наиболее устойчива для кобальта. Электронная конфигурация d^7, которую он приобретает в этом состоянии, и сравнительно низкая энергия расщепления обеспечивают существование парамагнитных октаэдрических комплексов с конфигурацией $t_{2g}^5 e_g^2$.

Низкая энергия стабилизации октаэдрическим окружением приводит к энергетической близости между октаэдрическими и тетраэдрическими комплексами; отсюда следует легкость взаимных переходов между ними. Важную роль в формировании геометрии комплексной частицы играет стерический фактор: объемистые отрицательно заряженные лиганды Cl^-, Br^-, I^-, SO_3^{2-}, CO_3^{2-}, $C_2O_4^{2-}$ способствуют образованию тетраэдрических комплексов, а компактные молекулы H_2O, NH_3 — октаэдрических. С некоторыми отрицательно заряженными лигандами, например OH^-, NCS^-, F^-, в зависимости от условий синтеза могут быть получены комплексы различной геометрии. Часто об изменении координационного числа металла легко судить по переходу одной окраски в другую.

Катион гексааквакобальта(+2) $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ придает твердым солям и растворам розовую окраску. При добавлении щелочи из растворов солей кобальта(+2) выделяется основная соль, превращающаяся затем в бледно-розовый осадок амфотерного гидроксида $Co(OH)_2$ ($pK_b = 4{,}4$), у которого преобладают основные свойства. В избытке щелочи осадок $Co(OH)_2$ растворяется, образуя темно-синие растворы, содержащие тетрагидроксокобальтаты(+2) $[Co(OH)_4]^{2-}$.

На воздухе розовый осадок гидроксида кобальта(+2) постепенно становится коричневым вследствие окисления:

$$4Co(OH)_2 + O_2 \rightarrow 4CoOOH + 2H_2O$$

Потенциал окисления кобальта(+2) в кобальт(+3) сильно зависит от кислотности среды. В отличие от солей железа(+2) соединения кобальта(+2) устойчивы к окислению кислородом в нейтральной и кислой средах. При прокаливании на воздухе гидроксида кобальта(+2) и его солей (нитрата, сульфата, карбоната) получают черный порошок смешанного оксида Co_3O_4 со структурой нормальной шпинели:

$$6Co(NO_3)_3 \rightarrow 2Co_3O_4 + 18NO_2\uparrow + 5O_2\uparrow$$

Это вещество благодаря присутствию ионов Co^{3+} выступает в роли окислителя:

$$Co_3O_4 + 8HCl \rightarrow 3CoCl_2 + Cl_2\uparrow + 4H_2O$$

Оксид CoO, образующийся при термолизе карбоната кобальта в инертной атмосфере, проявляет, подобно вюститу, преимущественно основные свойства.

Комплексные соединения кобальта(+2) менее устойчивы, чем комплексы кобальта(+3). Они лабильны и поэтому легко вступают в реакции замещения. При одновременном присутствии в растворе двух лигандов, у одного из которых прослеживается тенденция к образованию тетраэдрических комплексов, а у другого — октаэдрических, устанавливается равновесие, которым легко управлять, изменяя концентрацию реагентов или температуру. Так, при добавлении соляной кислоты к розовому раствору хлорида кобальта окраска становится синей из-за образования хлоридного комплекса:

$$\underset{\text{розовый}}{[Co(H_2O)_6]^{2+}} + 4Cl^- \rightleftarrows \underset{\text{синий}}{[CoCl_4]^{2-}} + 6H_2O$$

При разбавлении водой раствор вновь приобретает розовый цвет, а последующее нагревание, а также добавление спирта или ацетона опять приводит к появлению синей окраски. Таким образом, образованию хлоридного комплекса способствуют избыток хлорид-ионов, повышение температуры, замещение воды на органический растворитель (этанол, ацетон) либо ее удаление из сферы реакции.

Многие комплексные соединения кобальта(+2) легко могут быть окислены до соединений кобальта(+3). Это сопровождается удалением электрона с разрыхляющей e_g-орбитали и увеличением ЭСКП — процесс термодинамически благоприятный. Чем сильнее кристаллическое поле лиганда, тем выше восстановительная способность комплекса кобальта(+2).

Амминокомплексы образуются при добавлении избытка аммиака к раствору соли кобальта(+2). Выпадающий сначала синий осадок основного хлорида при дальнейшем прибавлении аммиака растворяется, образуя грязно-желтый раствор. Кристаллическую соль гексаамминкобальта(+2) получают взаимодействием безводного галогенида с газообразным аммиаком:

$$CoCl_2 + 6NH_3 \rightarrow [Co(NH_3)_6]Cl_2$$

При растворении продукта реакции в воде часть молекул аммиака замещается на воду, поскольку аммиакат кобальта(+2) сравнительно мало устойчив. Подобно большинству других комплексов кобальта(+2) аммиакат кобальта неустойчив к окислению и на воздухе превращается в аммиачные комплексы кобальта(+3).

При действии цианида калия на растворы солей кобальта(+2) образуются зеленые растворы, из которых кристаллизуются пурпурные соли, содержащие диамагнитный ион $[Co_2(CN)_{10}]^{6-}$ с терминальными цианидными группами и связью металл—металл. В растворе этот анион расщепляется на два пентацианида, а шестое место в координационной сфере кобальта(+2) занимает молекула воды. Зеленый пентацианоаквакобальтат(+2) $[Co(CN)_5(H_2O)]^{3-}$

принадлежит к числу немногочисленных низкоспиновых октаэдрических комплексов кобальта(+2) с конфигурацией $t_{2g}^6 e_g^1$. Потеря кобальтом(+2) единственного электрона, расположенного на разрыхляющей e_g-орбитали, настолько энергетически благоприятна, что этот комплекс проявляет очень сильные восстановительные свойства, медленно разлагая воду с выделением водорода:

$$2[Co(CN)_5(H_2O)]^{3-} + 2CN^- \rightarrow 2[Co(CN)_6]^{3-} + 2OH^- + H_2\uparrow$$

Соединения кобальта наиболее устойчивы в степени окисления +2, а для родия и особенно иридия она, напротив, не характерна. Стабилизация d^7-конфигурации в комплексах родия достигается путем образования диядерных кластеров со связью металл—металл. Среди этих соединений наиболее изучены диядерные карбоксилаты, построенные аналогично ацетатам хрома(+2) и молибдена(+2).

При кипячении трихлорида родия с уксусной кислотой в этаноле раствор приобретает зеленый цвет, а при охлаждении из него кристаллизуются сине-зеленые кристаллы ацетата $Rh_2(CH_3COO)_4$. Диамагнетизм комплекса доказывает наличие сильного взаимодействия и химической связи между атомами родия. Вещество легко присоединяет нейтральные лиганды L, которые занимают вакантные позиции во внутренней сфере атома металла: $Rh_2(CH_3COO)_4L_2$. Аналогично могут быть получены гидрат, комплексы со спиртами и фосфинами. Перекристаллизация дигидрата из пиридина приводит к полному замещению молекул воды:

$$[Rh_2(CH_3COO)_4(H_2O)_2] + 2py \rightarrow [Rh_2(CH_3COO)_4(py)_2] + 2H_2O$$

Мягкое одноэлектронное окисление исходного карбоксилата солью церия(+4) в хлорнокислой среде не нарушает строение кластерной частицы, а лишь изменяет кратность связи металл–металл:

$$[Rh_2(CH_3COO)_4(H_2O)_2] \xrightarrow{Ce^{4+},\ HClO_4} [Rh_2(CH_3COO)_4(H_2O)_2]^+$$

Использование нитрила этилентетракарбоновой кислоты в качестве тетрадентатного мостикового лиганда позволило связать диядерные ацетатные кластеры родия в полимерную цепь:

$$2Rh_2(CH_3COO)_4 + C_2(CN)_4 \rightarrow 2Rh_2(CH_3COO)_4C_2(CN)_4$$

Химия иридия(+2) изучена гораздо хуже. Диядерные карбоксилаты, описанные на примере родия, в ней не представлены.

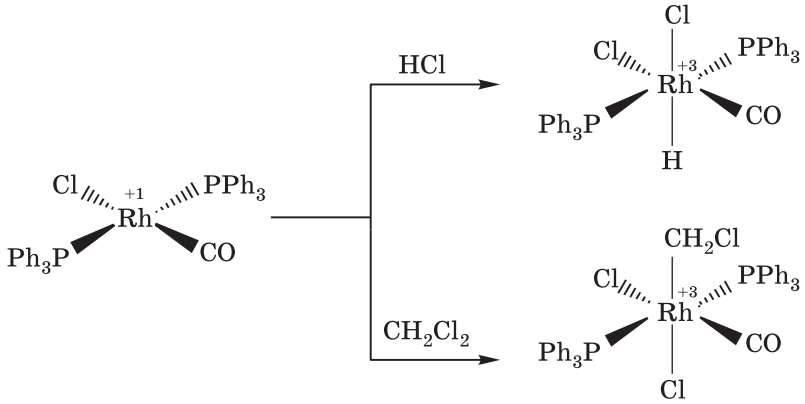
21.4.4. Степень окисления +1

Химия рассматриваемых здесь элементов в степени окисления +1 представлена преимущественно комплексами с π-акцепторными лигандами, устойчивость которых возрастает вниз по группе

по мере увеличения размера *d*-орбиталей. Общий метод синтеза основан на восстановлении соединений, например, угарным газом, который одновременно выступает и в качестве лиганда:

$$2RhCl_3 \cdot 3H_2O + 6CO \rightarrow Rh_2(CO)_4Cl_2 + 2COCl_2 + 6H_2O$$

Соединения родия(+1) и иридия(+1) с фосфинами, алкенами, циклоалкадиенами в сухом виде устойчивы к окислению кислородом воздуха и хорошо растворяются в большинстве органических растворителей. Они имеют плоско-квадратную геометрию, соответствующую электронной конфигурации d^8. Для этих соединений характерны реакции окислительного присоединения, которые происходят при их гидрировании, гидрохлорировании, а иногда просто при растворении в хлорсодержащих растворителях, например хлороформе или дихлорметане:



Благодаря легкости протекания обратной реакции восстановительного элиминирования многие из этих соединений активно катализируют гидрирование и гидроформилирование олефинов. Для этих целей часто используют катализатор Уилкинсона — хлорид трис-(трифенилфосфин)родия(+1) $Rh(PPh_3)_3Cl$. Каталитический цикл включает окислительное присоединение водорода, реакцию замещения одного из фосфинов алкеном, миграцию координированного алкена и его внедрение по связи Rh—H и, наконец, восстановительное элиминирование (рис. 21.8).

Смешанные иодидо-карбонильные комплексы родия, образующиеся при взаимодействии трихлорида родия с CO и иодоводородом в метаноле, являются интермедиатами в процессе производства уксусной кислоты, разработанном американской компанией Monsanto Industry в 1970-е гг.:

$$CH_3OH + CO \xrightarrow[180\ ^\circ C,\ 40\ атм]{RhCl_3,\ I^-} CH_3COOH$$

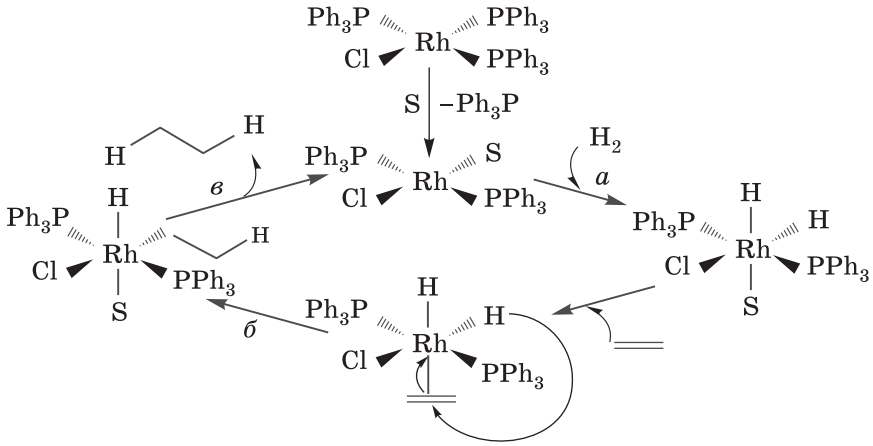


Рис. 21.8. Схема каталитического цикла гидрирования олефинов на катализаторе Уилкинсона: *а* — окислительное присоединение; *б* — внедрение; *в* — восстановительное элиминирование. S — растворитель

В настоящее время по этой технологии, пришедшей на смену Вакер-процессу, в год производится более 1 млн т уксусной кислоты.

21.5. Соединения металлов десятой группы

Стабилизация *d*-подуровня, вызванная последовательным уменьшением размера *d*-орбиталей, приводит к ослаблению их участия в образовании связей и в электронном переносе. Этим объясняется стабилизация степени окисления +2, которая важна не только для химии никеля, но и для химии его тяжелых аналогов (табл. 21.3). Для никеля более высокие степени окисления достигаются с трудом, химия палладия и особенно платины(+4) гораздо более обширна, а в случае платины известны единичные соединения (фториды Pt_4F_{20}, PtF_6) и в более высоких степенях окисления. Высший фторид платины — энергичный окислитель, способный ионизовать не только молекулы NO, O_2, ClF_3, но и инертный газ ксенон:

$$NO + PtF_6 \rightarrow NO[PtF_6]$$

21.5.1. Степень окисления +4

Соединения никеля в степени окисления(+4) неустойчивы, несмотря на благоприятную d^6-конфигурацию с возможностью образования инертных низкоспиновых комплексов. Химия никеля(+4) представлена единичными соединениями, среди которых диоксид NiO_2, построенный из правильных октаэдров $[NiO_6]$,

Таблица 21.3. Свойства элементов десятой группы и соответствующих простых веществ

Свойство	Ni	Pd	Pt
Порядковый номер	28	46	78
Электронная конфигурация	$3d^8 4s^2$	$4d^{10} 5s^0$	$4f^{14} 5d^9 6s^1$
Атомный радиус, пм	125	137	139
Первая энергия ионизации, эВ	7,46	8,34	9,0
Вторая энергия ионизации, эВ	18,17	18,34	18,60
Электроотрицательность по Оллреду–Рохову	1,75	1,35	1,44
Степени окисления[a]	2, (3), (4)	2, 4	2, 4, (6)
Температура плавления, °C	1453	1828	2100
Температура кипения, °C	2900	3410	4200
Плотность, г/см^3	8,90	12.02	21,45
Стандартный электродный потенциал $E°(M^{2+}/M^0)$, В	–0,26	+0,92	+0,98

[a] В скобках указана неустойчивая степень окисления.

связанных общими ребрами в двойные цепи. Он образуется при электрохимическом окислении монооксида NiO. Окисление растворов солей никеля(+2) избытком гипохлорита или персульфатом приводит к черному осадку примерного состава $NiO_2 \cdot xH_2O$. Соли никеля(+4) неизвестны, однако окраску гипотетического катиона $[Ni(H_2O)_6]^{4+}$ можно представить по гетерополисоединению $(NH_4)_6(NiMo_9O_{32}) \cdot 6{,}5H_2O$, имеющему темно-красный цвет. Оно образуется при окислении ионов никеля(+2) пероксидом водорода в присутствии гептамолибдата:

$$9(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 7NiSO_4 + 7H_2O_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow 7(NH_4)_6[NiMo_9O_{32}] + H_2SO_4 + 6(NH_4)_2SO_4 + 6H_2O$$

Описаны также никелаты(+4), например $BaNiO_3$ со структурой гексагонального перовскита. Для никеля тетрафторид неизвестен, однако окисление дифторида никеля фтором или фторидами инертных газов в присутствии солей щелочных металлов приводит к образованию фторидных комплексов Ni(+4):

$$NiF_2 + 2KF + XeF_2 \rightarrow K_2[NiF_6] + Xe$$
$$NiF_2 + 4XeF_2 + 9KrF_2 \rightarrow [Xe_2F_{11}]_2[NiF_6] + 9Kr$$

Эти кристаллические вещества красного цвета содержат гексафтороникелат(+4)-ион правильной октаэдрической геометрии, что соответствует низкоспиновому (t_{2g}^6) комплексу. При нагревании (350 °C) гексафтороникелат(+4) калия переходит в комплекс никеля(+3) с выделением фтора:

$$3K_2[NiF_6] \rightarrow 2K_3[NiF_6] + NiF_2 + 2F_2$$

В воде ион гексафтороникелата(+4) необратимо гидролизуется.

Для палладия степень окисления +4 не характерна, хотя соответствующие соединения более устойчивы, чем у никеля. Помимо гексафторопалладатов(+4), которые по химическим свойствам близки соединениям никеля и платины (все они необратимо гидролизуются водой), известны октаэдрические хлоридные и цианидные комплексы. Так, при растворении палладия в царской водке образуется красный раствор, содержащий ионы $[PdCl_6]^{2-}$. Гексахлоропаладаты(+4) — сильные окислители:

$$H_2[PdCl_6] + 2NaI \rightarrow H_2[PdCl_4] + I_2 + 2NaCl$$

Химия платины(+4) представлена галогенидами, оксидом и комплексными соединениями. Красно-коричневый тетрахлорид платины $PtCl_4$ образуется из простых веществ. При растворении в воде он гидратируется, и тетраэдрические молекулы, содержащиеся в исходном веществе, превращаются в октаэдрические комплексы:

$$PtCl_4 + 5H_2O \rightarrow [PtCl_4(H_2O)_2] \cdot 3H_2O$$

В солянокислой среде происходит замещение нейтральных молекул воды во внутренней сфере комплекса на хлорид-ионы, приводящее к гексахлороплатинат-ионам:

$$[PtCl_4(H_2O)_2] \cdot 3H_2O + 2HCl \rightarrow H_2[PtCl_6] + 5H_2O$$

Это вещество, называемое платинохлористоводородной кислотой, получают растворением платины в царской водке или хлорированием платины в солянокислом растворе. На практике процесс проводят, комбинируя окислители: насыщают царскую водку хлором. При выпаривании раствора может быть получена и сама кислота в виде оранжево-желтых призматических кристаллов $(H_3O)_2[PtCl_6] \cdot 2H_2O$. Растворимость гексахлороплатинатов(+4) щелочных металлов уменьшается с размером катиона: хорошо растворимы в воде лишь литиевая и натриевая соли. Платинохлористоводородная кислота — сильная, ее соли практически не гидролизуются. При введении в раствор кислоты ионов калия образуется желтый осадок калиевой соли:

$$H_2[PtCl_6] + 2KCl \rightarrow K_2[PtCl_6]\downarrow + 2HCl$$

Кристаллы $K_2[PtCl_6]$ имеют структуру антифлюорита, где октаэдры $[PtCl_6]^{2-}$ образуют трехслойную плотнейшую упаковку, а катионы K^+ занимают тетраэдрические пустоты. Гексахлороплатинат аммония при нагревании разлагается с образованием мелкодисперсной платины:

$$(NH_4)_2[PtCl_6] \rightarrow Pt + Cl_2 + 2HCl + 2NH_3$$

Комплексы платины(+4) — инертные, и скорость замещения лигандов в них низкая. Для получения аммиаката гексахлороплатинат обрабатывают жидким аммиаком:

$$(NH_4)_2[PtCl_6] + 6NH_3(ж) \rightarrow [Pt(NH_3)_6]Cl_4 + 2NH_4Cl$$

Гексахлороплатинаты(+4), в отличие от хлоридных комплексов палладия(+4), — слабые окислители. Так, при добавлении к платинохлористоводородной кислоте иодида калия восстановления платины не происходит, а в осадок выпадает тетраиодид:

$$H_2[PtCl_6] + 4KI \rightarrow PtI_4\downarrow + 4KCl + 2HCl$$

Для восстановления гексахлороплатината используют гидразин, хлорид олова(+2) и сернистый газ:

$$H_2[PtCl_6] + SO_2 + 2H_2O \rightarrow H_2[PtCl_4] + H_2SO_4 + 2HCl$$

При действии на растворы гексахлороплатинатов(+4) избытком щелочи образуется коричневый осадок гидратированного оксида:

$$Na_2[PtCl_6] + 4NaOH \rightarrow PtO_2 \cdot 2H_2O\downarrow + 6NaCl$$

Он состоит из октаэдров $[Pt(OH)_6]$, связанных между собой водородными связями с участием ионов водорода, т. е. представляет собой гидроксокомплекс $H_2[Pt(OH)_6]$. Вещество проявляет амфотерные свойства, растворяясь и в избытке щелочи, и в кислоте:

$$PtO_2 \cdot 2H_2O + 2NaOH \rightarrow Na_2[Pt(OH)_6]$$

$$PtO_2 \cdot 2H_2O + 6HCl(конц.) \rightarrow H_2[PtCl_6] + 4H_2O$$

При нагревании гидратированный оксид («катализатор Адамса») обезвоживается; при этом в результате старения усиливается его окраска, а реакционная способность снижается. Коричневый порошок диоксида (искаженная структура рутила) получают сплавлением гексахлороплатинатов с нитратом или карбонатом натрия:

$$Na_2[PtCl_6] + 2Na_2CO_3 \rightarrow PtO_2 + 6NaCl + 2CO_2$$

Все соединения платины термически неустойчивы и при сильном нагревании разлагаются до металла.

21.5.2. Степень окисления +3

Эта степень окисления, соответствующая конфигурации d^7, известна только для никеля. Соединения никеля(+3) немногочисленны, и их стабилизация достигается окружением из атомов

кислорода или фтора. Фторирование хлорида никеля(+2) приводит к комплексному фтороникелату(+3), в котором высокая энергия расщепления стабилизирует низкоспиновую октаэдрическую конфигурацию $t_{2g}^6 e_g^1$ с тетрагональным искажением:

$$2NiCl_2 + 6KCl + 6F_2 \rightarrow 2K_3[NiF_6] + 5Cl_2$$

Трифторид никеля получают при низкой температуре действием кислоты Льюиса на фторидный комплекс никеля(+4):

$$K_2[NiF_6] + AsF_5 \rightarrow NiF_3 + {}^1/_2F_2 + K[AsF_6] + KF$$

При слабом нагревании NiF_3 разлагается на фтор и фторид никеля(+2).

Из-за высокой устойчивости никеля(+2) синтез кислородных соединений никеля(+3) возможен лишь при действии сильных окислителей (брома в щелочной среде, гипохлорита) или электрохимическими методами. При действии брома на щелочные растворы солей никеля(+2) при комнатной температуре образуется черный осадок оксогидроксида NiOOH:

$$2NiSO_4 + 6NaOH + Br_2 \rightarrow 2NiOOH\downarrow + 2NaBr + 2Na_2SO_4 + 2H_2O$$

Это вещество устойчиво только в щелочной среде и кислотами разлагается:

$$2NiOOH + 6HCl \rightarrow 2NiCl_2 + Cl_2 + 4H_2O$$

Взаимные превращения гидроксидов никеля(+3) и никеля(+2) используют в создании щелочных и металлогидридных аккумуляторов.

Окисление оксида никеля(+2) пероксидами или кислородом в щелочной среде приводит к никелатам(+3) ($NaNiO_2$, Na_5NiO_4). Особой устойчивостью отличается никелат лантана: для его образования даже не требуется добавления окислителя:

$$La(NO_3)_3 + Ni(NO_3)_2 \rightarrow LaNiO_3 + 5NO_2 + O_2$$

Все никелаты(+3) при попадании в воду или в растворы кислот восстанавливаются с выделением кислорода.

21.5.3. Степень окисления +2

Степень окисления +2 — самая устойчивая для всех трех элементов 10 группы, если не принимать во внимание, что платиновые металлы наиболее стабильны в форме простых веществ. Ионы M^{2+} имеют электронную конфигурацию d^8, для которой при высокой энергии расщепления Δ устойчивы плоско-квадратные комплексы. В ряду Ni–Pd–Pt энергия расщепления значительно возрастает, палладий и платина образуют исключительно плоско-квадратные комплексы даже с лигандами слабого поля. Для соединений никеля известно большое разнообразие геометрий, их реализация зависит от совместного влияния стерических и электронных факторов.

Многие соединения никеля(+2) по строению, физическим и некоторым химическим свойствам напоминают аналогичные соединения кобальта(+2), что объясняется близостью ионных радиусов Co^{2+} и Ni^{2+}. Однако, в отличие от соединений кобальта у никеля соединения гораздо более устойчивы к окислению и не окисляются на воздухе даже в сильнощелочных средах.

Галогениды никеля(+2) структурно сходны с аналогичными соединениями железа и кобальта; их синтез проводят из простых веществ. Оксид NiO — серо-зеленый порошок со структурой галита ($t_{пл}$ 1682 °C); его получают разложением гидроксида и солей (карбоната, нитрата, сульфата):

$$Ni(NO_3)_2 \rightarrow NiO + 2NO_2 + {}^1/_2O_2$$

Ион гексаакваникеля(+2) придает растворам солей и кристаллогидратам яркую зеленую окраску. Интересно, что гексагидрат хлорида никеля $[Ni(H_2O)_4Cl_2] \cdot 2H_2O$, в отличие от гексахлорида кобальта, — *транс*-изомер, причем в водном растворе атомы хлора замещаются на молекулы воды. Хотя скорость обмена молекул воды в координационной сфере $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ на два порядка ниже, чем для аналогичных ионов железа и кобальта, в целом комплексы никеля(+2) достаточно лабильны.

При действии щелочей на водные растворы солей никеля выпадает яблочно-зеленый студенистый осадок гидроксида $Ni(OH)_2$. Несмотря на ослабление основных свойств в ряду Fe–Co–Ni, выражаемое в последовательном уменьшении констант основности, гидроксид никеля(+2), в отличие от гидроксида кобальта(+2), не растворяется даже в концентрированных щелочах (рис. 21.9). Никелаты(+2), например $BaNiO_2$, Ba_3NiO_4, получены только методом твердофазного синтеза. При действии на растворы солей никеля карбонатов щелочных металлов в осадок выпадает основная соль:

$$4NiSO_4 + 7Na_2CO_3 + 10H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow Ni_4(OH)_6CO_3 \cdot 4H_2O\downarrow + 4Na_2SO_4 + 6NaHCO_3$$

В этих условиях кобальт также дает основную соль, а железо — средний карбонат.

Для химии никеля(+2) не характерны восстановительные свойства, о чем говорит, например, возможность получения его

	$Fe(OH)_2$	$Co(OH)_2$	$Ni(OH)_2$
pK_b	3,9	4,4	4,6

→ Ослабление основных свойств

→ Уменьшение способности к окислению

Рис. 21.9. Закономерности изменения основных и окислительных свойств в ряду гидроксидов элементов 8–10 групп четвертого периода

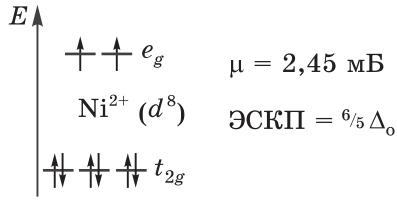


Рис. 21.10. Схема расщепления орбиталей в ионе гексаамминникеля(+2)

кристаллических солей с таким сильным окислителем, как пербромат. Гидроксид никеля(+2), в отличие от гидроксида кобальта, не окисляется пероксидом водорода, а реагирует лишь с более сильными окислителями, например с гипохлоритом.

При действии на соли никеля избытком концентрированного раствора аммиака образуется фиолетовый раствор, содержащий катионы гексаамминникеля:

$$[Ni(H_2O)_6]^{2+} + 6NH_3 \rightleftarrows [Ni(NH_3)_6]^{2+} + 6H_2O \quad K = 1{,}02 \cdot 10^8$$

Ион гексамминникеля(+2) представляет собой правильный октаэдр (рис. 21.10). Никель образует аммиакаты гораздо легче, чем марганец, железо и кобальт: константы устойчивости аммиакокомплексов существенно возрастают в ряду 3*d*-элементов. Это коррелирует с увеличением пирсоновской мягкости катиона по мере заполнения *d*-оболочки электронами. Для элементов конца 3*d*-ряда характерно высокое сродство к «мягким» центрам, таким как сера и азот. Гексааммиакаты легко кристаллизуются при наличии в растворе объемного аниона, например иодида.

С объемными лигандами слабого поля никель(+2) образует высокоспиновые тетраэдрические комплексы. Среди них наиболее изучены галогенидные соединения, которые легко кристаллизуются из растворов в присутствии объемных катионов:

$$NiBr_2 + 2KBr \rightarrow K_2[NiBr_4]$$

Никель образует плоско-квадратные комплексы (рис. 21.11) преимущественно с лигандами сильного поля, вызывающими значительное расщепление, например желтый тетрацианонике-

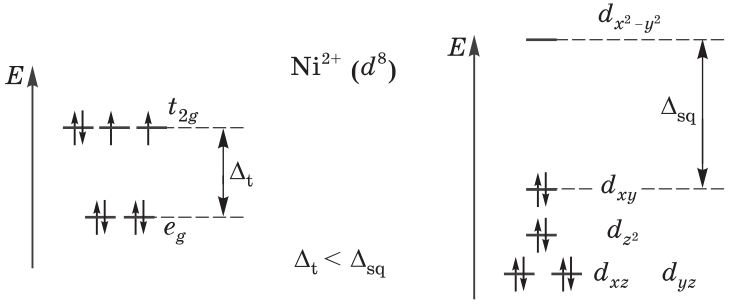


Рис. 21.11. Схема расщепления орбиталей в тетраэдрическом и плоско-квадратном комплексах никеля(+2)

лат(+2) $K_2[Ni(CN)_4]$. Восстановление этого комплекса амальгамой натрия, а затем калием в жидком аммиаке приводит к последовательному восстановлению никеля:

$$K_2[Ni^{+2}(CN)_4] \xrightarrow{Na/Hg} K_4[Ni_2^{+1}(CN)_6] \xrightarrow{K/NH_3(ж)} K_4[Ni^0(CN)_4]$$

Комплекс никеля(+1) представляет собой диядерный кластер со связью металл—металл.

Вниз по 10 группе устойчивость степени окисления +2 постепенно уменьшается. Если для палладия это состояние наиболее устойчиво и соединения палладия(+2) практически не проявляют восстановительных свойств, то комплексные соединения платины(+2) легко могут быть окислены до Pt(+4). В ряду Ni–Pd–Pt уменьшается склонность к образованию простых катионных форм M^{2+}, поэтому соли Pt^{2+} практически неизвестны.

В оксидах PdO и PtO атомы металла находятся в окружении четырех атомов кислорода, расположенных в вершинах плоского четырехугольника. Оксиды Pd(+2) и Pt(+2) получают твердофазным сплавлением при умеренных температурах, так как сильное нагревание приводит к разложению:

$$PdCl_2 + 4NaNO_3 \xrightarrow{600\ °C} PdO + Na_2O + 2NaCl + 2N_2 + 5O_2$$

Из дигалогенидов Pd(+2) и Pt(+2) наиболее устойчивы и хорошо изучены дихлориды палладия и платины. При хлорировании палладия при 500 °C получают красные кристаллы галогенида, которые построены из кластеров Pd_6Cl_{12}. Это вещество растворимо в бензоле. В его структуре атомы металла находятся в центре квадрата из четырех атомов хлора, выступающих в роли мостиковых лигандов (рис. 21.12). Аналогичное строение имеет дихлорид платины, образующийся при разложении тетрахлорида.

Под действием концентрированной соляной кислоты хлориды палладия и платины медленно переходят в раствор в виде тетрагалогенидных комплексов $[MCl_4]^{2-}$. Угарный газ, водород, этилен, пары этанола легко восстанавливают соответствующие катионы(+2) до простых веществ:

$$PdCl_2 + CO + H_2O \rightarrow Pd + CO_2 + 2HCl$$

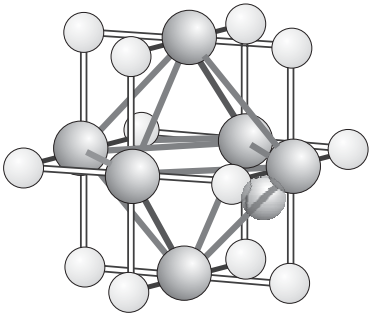


Рис. 21.12. Строение кластера Pd_6Cl_{12}

При добавлении бромид- и иодид-ионов в раствор хлорида палладия выпадают осадки дигалогенидов, например:

$$PdCl_2 + 2KI \rightarrow PdI_2\downarrow + 2KCl$$

При действии щелочи на раствор хлорида палладия образуется коричневый осадок гидроксида, проявляющего амфотерные свойства:

$$PdCl_2 + 2KOH \rightarrow Pd(OH)_2\downarrow + 2KCl$$

Растворение гидроксида в кислотах приводит к образованию солей, желтые растворы которых содержат ионы $[Pd(H_2O)_4]^{2+}$ с плоско-квадратной геометрией. Пониженное координационное число, нетипичное для 4*d*-металлов, объясняется высоким энергетическим выигрышем при образовании плоско-квадратных комплексов. В щелочных растворах присутствуют гидроксокомплексы $[Pd(OH)_4]^{2-}$ с аналогичной геометрией.

Платина проявляет очень низкое сродство к кислороду и поэтому не образует устойчивых солей (ионы $[Pt(H_2O)_4]^{2+}$ имеют бледно-желтую окраску). При действии щелочей на растворы тетрахлороплатинитов (солей платинистохлороводородной кислоты $H_2[PtCl_4]$) образуется неустойчивый осадок гидратированного оксида $PtO \cdot 2H_2O$, который, в отличие от аналогичного соединения палладия, легко окисляется на воздухе до черного PtO_2.

Химия палладия и платины(+2) представлена в основном комплексными соединениями с галогенидами (Cl, Br, I), а также с азот-, углерод-, сера-, фосфор-донорными лигандами. Палладий(+2) и платина(+2) образуют с ними низкоспиновые диамагнитные комплексы, имеющие подобно комплексам никеля(+2) с лигандами сильного поля плоско-квадратную геометрию. Это объясняется существенным увеличением энергии расщепления вниз по группе.

Важным их свойством является кинетическая инертность, особенно ярко выраженная у платины. Это позволило изучить механизм замещения в плоско-квадратных комплексах и выявить факторы, влияющие на направление процесса. Комплексы платиновых металлов 10 группы рассмотрим на примере платины.

Важнейшим исходным соединением для их синтеза служит тетрахлороплатинит (тетрахлороплатинат(+2)) калия $K_2[PtCl_4]$, красные кристаллы которого выделяются из растворов при восстановлении гексахлороплатината(+4) сернистым газом, гидразином или оксалатом калия:

$$K_2[PtCl_6] + SO_2 + 2H_2O \rightarrow K_2[PtCl_4] + 2HCl + H_2SO_4$$

При пропускании этилена через солянокислый раствор тетрахлороплатинита в инертной атмосфере образуются желтые иголь-

чатые кристаллы соли Цейзе, в анионе которой содержится η_2-координированная молекула этилена:

$$K_2[PtCl_4] + C_2H_4 \rightarrow K[PtCl_3(C_2H_4)] + KCl$$

При действии на тетрахлороплатинит насыщенным раствором цианида калия выделяются голубые кристаллы цианидного комплекса:

$$K_2[PtCl_4] + 4KCN \rightarrow K_2[Pt(CN)_4] + 4KCl$$

В избытке же водного раствора аммиака образуются бесцветные растворы тетраммина платины(+2):

$$K_2[PtCl_4] + 4NH_3 \rightarrow [Pt(NH_3)_4]Cl_2 + 2KCl$$

Хлорид тетрамминплатины(+2) $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ исторически называют хлоридом первого основания Рейзе. Действием на него влажным оксидом серебра(+1) удается получить само основание Рейзе $[Pt(NH_3)_4](OH)_2$.

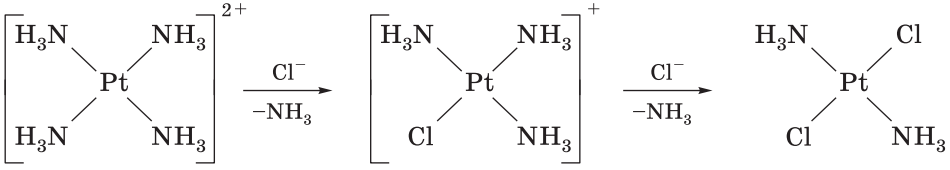
Сливание растворов хлорида тетрамминплатины(+2) и тетрахлороплатината(+2) приводит к выпадению темно-зеленых кристаллов соли Магнуса:

$$[Pt(NH_3)_4]Cl_2 + K_2[PtCl_4] \rightarrow [Pt(NH_3)_4][PtCl_4] + 2KCl$$

В структуре соли Магнуса чередуются плоско-квадратные ионы $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ и $[PtCl_4]^{2-}$. Характерная окраска этого соединения вовсе не обусловлена наложением цветов исходных веществ, а свидетельствует о взаимодействии атомов платины, входящих в состав катиона и аниона, путем частичного перекрывания *d*-орбиталей. При нагревании соль Магнуса и хлорид тетрамминплатины(+2) разлагаются, образуя светло-желтые кристаллы *транс*-диамминдихлороплатины *транс*-$Pt(NH_3)_2Cl_2$, хлорида второго основания Рейзе:

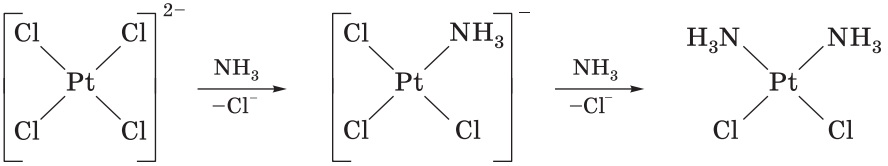
$$[Pt(NH_3)_4]Cl_2 \xrightarrow{250\ ^\circ C} \textit{транс}\text{-}Pt(NH_3)_2Cl_2 + 2NH_3$$

Другим методом синтеза этого вещества служит реакция между тетраммином и концентрированной соляной кислотой:



Действуя водной суспензией оксида серебра(+1) на *транс*-диамминдихлороплатину(+2), можно получить второе основание Цейзе *транс*-$Pt(NH_3)_2(OH)_2$.

Цис-Диамминдихлороплатина, называемая солью Пейроне, образуется при замещении атомов хлора в тетрахлороплатинате(+2) на молекулы аммиака:



Это вещество входит в состав противоопухолевого препарата «цисплатина».

Почему синтез диамминдихлороплатины, проведенный из тетраамина и из тетрахлороплатинита, приводит к разным изомерам? Как показал русский химик И. И. Черняев, последовательность замещения лигандов в комплексах платины определяется влиянием того лиганда, который находится в *транс*-положении к уходящей группе. Такое воздействие лиганда на направление реакции замещения получило название *транс*-влияния. По эффекту *транс*-влияния лиганды располагаются в ряд, определенный экспериментально на комплексах платины(+2):

$$CO,\quad CN^-,\ C_2H_4 > H^- > CH_3 > NO_2^- > I^- > Br^- > Cl^- > NH_3 > H_2O$$

Слева направо в этом ряду уменьшается способность лабилизирующего действия лиганда на лиганд в *транс*-положении. Так, при замещении молекулы аммиака в катионе тетрамминплатины(+2) на хлорид-ион образуется комплекс $[Pt(NH_3)_3Cl]^+$, в котором присутствуют два типа лигандов. Из этих лигандов большее *транс*-влияние у хлора, поэтому на следующей стадии происходит замещение молекулы аммиака в *транс*-положении к хлору, что и приводит к *транс*-изомеру. Если исходить из $K_2[PtCl_4]$, то из образующегося на первой стадии аниона $[Pt(NH_3)Cl_3]^-$ в силу большего *транс*-влияния хлора образуется *цис*-дихлородиамминплатина(+2).

Ряд *транс*-влияния лигандов применим только к реакциям замещения в плоско-квадратных комплексах платины(+2) и, с некоторыми оговорками, к комплексам палладия(+2). Влияние *транс*-лиганда на скорость замещения объясняется механизмом реакции, которая протекает через переходное состояние, в котором у центрального атома КЧ = 5. В этом переходном состоянии лиганд в *транс*-положении к уходящей группе расположен в экваториальной плоскости тригональной бипирамиды, где находится и уходящая группа. На легкость протекания замещения влияет именно тот лиганд, который в исходном комплексе находится в *транс*-положении к уходящей группе. На последующей

стадии интермедиат вновь приобретает квадратно-пирамидальную геометрию, но теперь в аксиальном положении оказывается уходящая группа. Ее отщепление приводит к образованию нового плоско-квадратного комплекса.

При частичном окислении ряда комплексов платины(+2) получены весьма интересные гетеровалентные соединения, некоторые с уникальными свойствами. Например, вещество, образующееся при окислении платинистохлороводородной кислоты в токе хлора, может быть названо трихлоридом платины лишь формально:

$$2H_2[PtCl_4] + Cl_2 \rightarrow 2PtCl_3 + 4HCl$$

Оно содержит структурные фрагменты тетра- и дихлорида платины, а именно кластеры $[Pt_6Cl_{12}]$ и октаэдры $[PtCl_6]$, соединенные в цепи общими ребрами. Взаимодействие водных растворов гексахлороплатината и тетрахлороплатинита приводит к смешанновалентному диядерному комплексу $K_5[Pt_2Cl_{11}]$, в котором атомы платины в разных степенях окисления соединены мостиковым хлоридным лигандом (рис. 21.13):

$$K_2[PtCl_6] + K_2[PtCl_4] + KCl \rightarrow K_5[Pt_2Cl_{11}]$$

Продукт частичного окисления бромом тетрацианоплатината(+2) калия представляет собой координационный полимер, состоящий из плоско-квадратных блоков $[Pt(CN)_4]$, которые благодаря перекрыванию частично заполненных *d*-орбиталей платины связаны в линейные цепи:

$$K_2[Pt(CN)_4] + 0{,}15Br_2 \rightarrow K_2[Pt(CN)_4]Br_{0,3}$$

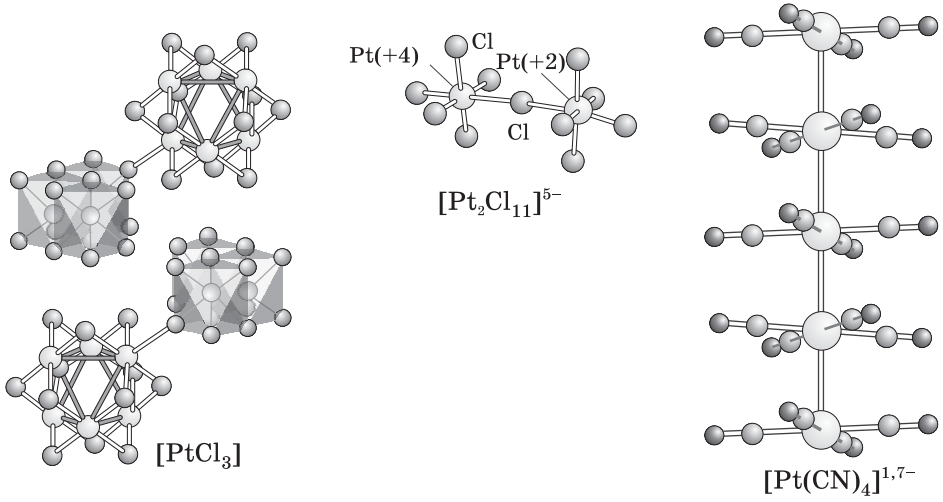


Рис. 21.13. Строение некоторых разновалентных соединений платины

Между этими бесконечными цепями в пустотах находятся катионы калия и бромид-анионы. Благодаря эффективному d–d-перекрыванию вещество приобретает золотисто-желтый цвет и электропроводность вдоль направления цепей. Формально его можно рассматривать как одномерный металлический проводник. В настоящее время химия проводящих координационных полимеров бурно развивается.

21.6. Карбонилы и карбонильные комплексы металлов 8–10 групп

Для 3d-металлов 8–10 групп в соответствии с правилом 18-электронной оболочки (правилом Сиджвика) известны карбонилы $Fe(CO)_5$, $Co_2(CO)_8$, $Ni(CO)_4$ (рис. 21.14).

Карбонил железа $Fe(CO)_5$ в обычных условиях представляет собой желтую жидкость ($t_{кип}$ 103 °C). Он образуется при выдерживании порошка железа в атмосфере угарного газа при небольшом нагревании и повышенном давлении. При УФ-облучении это вещество отщепляет молекулы CO, превращаясь в золотистые кристаллы нонакарбонила дижелеза $Fe_2(CO)_9$, нерастворимые в воде. В молекуле этого вещества атомы железа не только образуют связи металл—металл, но и соединены тремя мостиковыми карбонильными лигандами.

В щелочной среде карбонил $Fe(CO)_5$ превращается в трехъядерный анионный карбонильный кластер, в котором железо находится в отрицательной степени окисления:

$$3Fe(CO)_5 + 4NaOH \rightarrow Na_2[Fe_3(CO)_{11}] + Na_2CO_3 + 3CO + 2H_2O$$

Из этого вещества могут быть получены темно-зеленые кристаллы трехъядерного карбонила $Fe_3(CO)_{12}$.

Кобальт не образует одноядерного карбонила: при взаимодействии порошка металла с монооксидом углерода при повышен-

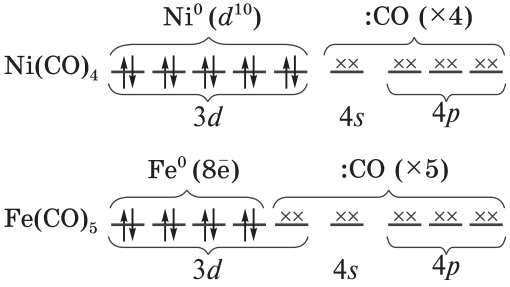


Рис. 21.14. Электронное строение карбонилов никеля и железа

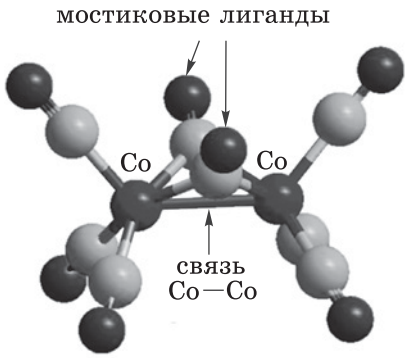


Рис. 21.15. Строение дикарбонила кобальта $Co_2(CO)_8$

ном давлении образуются оранжево-красные кристаллы кластерного дикарбонила $Co_2(CO)_8$ ($t_{пл}$ 51 °C), содержащие две мостиковые CO-группы (рис. 21.15).

При слабом нагревании это вещество превращается в черный тетраядерный кластер $Co_4(CO)_{12}$. Гидридный комплекс кобальта $HCo(CO)_4$, получаемый при взаимодействии кобальта или карбонила $Co_2(CO)_8$ с водородом при высоком давлении CO и повышенной температуре, служит эффективным катализатором гидроформилирования. Молекула $HCo(CO)_4$ имеет форму тригональной бипирамиды, в одной из аксиальных положений которых находится атом водорода. Он обуславливает повышенную кислотность этого вещества ($pK_a = 8{,}3$). Последовательное внедрение олефина и CO с последующим гидрированием позволяетс перевести олефин в карбонильное соединение:

$$\begin{array}{ccc} CoH(CO)_4 & \xrightarrow{+\,C_2H_4} & CH_3CH_2Co(CO)_4 \\ & & \downarrow{+\,CO} \\ & \xleftarrow[-\,CH_3CH_2CHO]{+\,H_2} & CH_3CH_2COCo(CO)_4 \end{array}$$

Карбонил никеля $Ni(CO)_4$ образуется при пропускании угарного газа над нагретым до 50 °C порошком металла. Эта бесцветная ядовитая летучая жидкость ($t_{кип}$ 42 °C) при нагревании до 200 °C разлагается на простые вещества, что используют в технике для отделения никеля от кобальта и других металлов.

22. ЭЛЕМЕНТЫ 11 ГРУППЫ

22.1. Общая характеристика

Электронная конфигурация основного состояния атомов элементов 11 группы $(n-1)d^{10}ns^1$ содержит полностью заполненную d-оболочку и один внешний s-электрон. Однако близость энергий $(n-1)d$- и ns-подуровней обуславливает легкость потери d-электронов при ионизации, что приводит к разнообразию степеней окисления. Единственный электрон, находящийся на внешней s-орбитали, сильно экранирован заполненным d-подуровнем, следствием этого являются высокие энергии ионизации и низкая реакционная способность простых веществ.

От меди к серебру атомный радиус увеличивается, а затем остается неизменным из-за лантаноидного сжатия. Первый потенциал ионизации сначала также уменьшается, достигая минимума на серебре, а затем у атома золота вновь возрастает вследствие экранирования $6s$-электрона d- и f-орбиталями. Вторая энергия ионизации максимальна у серебра, что объясняет устойчивость соединений серебра в степени окисления +1.

Для элементов группы меди максимальная степень окисления превышает номер группы. В водных растворах для меди наиболее устойчива степень окисления +2, для серебра +1 и для золота +3, что согласуется с последовательностью изменения значений энергий ионизации в группе.

Как видно из диаграммы Фроста (рис. 22.1), ионы M^{3+}, а также ион Ag^{2+} в водных растворах нестабильны вследствие высокого электродного потенциала, они выступают как мощные окислители. Ионы Cu^+ и Au^+ неустойчивы к диспропорционированию. Таким образом, в отсутствие комплексообразователей в водных растворах устойчиво существуют лишь ионы Ag^+ и Cu^{2+}.

Вниз по группе увеличивается сродство к электрону, достигая на атоме золота значений, сравнимых с величинами для галогенов. Высокое сродство к электрону атома золота вызвано выгодностью формирования $6s^2$-электронной пары, что объясняет образование

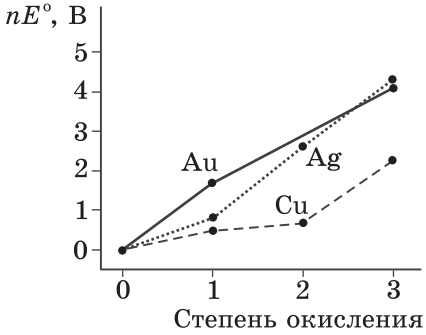
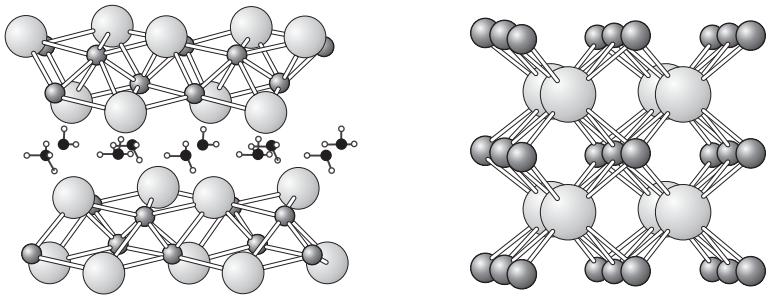


Рис. 22.1. Диаграмма Фроста для элементов 11 группы (pH 0)



$CsAu \cdot NH_3$ CsAu

Рис. 22.2. Строение сольвата $CsAu \cdot NH_3$ и чистого аурида цезия CsAu

соединений, содержащих анионы Au^-. Так, при растворении золота в жидком аммиаке в присутствии хлорида цезия образуется сольват аурида цезия, который при повышении температуры до –50 °C отдает аммиак, превращаясь в аурид (рис. 22.2):

$$2CsCl + 2Au + NH_3(ж) \rightarrow CsAuNH_3 + Cs[AuCl_2]$$

$$CsAuNH_3 \rightarrow CsAu + NH_3$$

Получены также оксоауриды, например Cs_3AuO, при взаимодействии аурида и оксида цезия.

Медь(+2) преимущественно образует соединения, в которых один из электронов атома меди находится на $d_{x^2-y^2}$-орбитали, имеющей самую большую энергию.

Стабилизация d-подуровня по мере его заполнения электронами обуславливает устойчивость у элементов 11 группы степени окисления +1 с конфигурацией $(n-1)d^{10}$. В частности, для этих элементов характерны низкие координационные числа 2 и 3. Для меди наиболее характерна степень окисления +2 с конфигурацией $3d^9$, которой соответствуют тетрагонально искаженные октаэдрические комплексы или плоско-квадратная геометрия. Вниз по группе вследствие повышения энергии $d_{x^2-y^2}$-орбитали и параметра расщепления образование ионов Ag^{2+} и Au^{2+} становится энергетически невыгодным. В химии золота наиболее устойчива степень окисления +3, соответствующая $5d^8$-конфигурации, уже описанной ранее на примере платины(+2). И для золота, и для платины(+2) устойчивы плоско-квадратные низкоспиновые комплексы. Таким образом, элементы группы меди проявляют большое разнообразие координационных чисел в комплексах. Линейная координация более характерна для соединений с d^{10}, искаженная октаэдрическая — для d^9, квадратная — для d^8-конфигурации.

Для M(+1) самые устойчивые комплексы — с «мягкими» донорными лигандами CO, PX_3, S^{2-} и I^-, в то время как Cu(+2) и Au(+3) тяготеют к более жестким донорным центрам Cl, N и O.

В природе медь встречается преимущественно в виде соединений с кислородом (малахит $Cu_2(OH)_2CO_3$, куприт Cu_2O) и серой (медный блеск или халькозин Cu_2S, халькопирит $CuFeS_2$), серебро — в виде сульфида Ag_2S (минерал «серебряный блеск», или аргентит), а золото — в самородном виде, часто в виде сплава в другими металлами этой же группы. Известны и природные минералы, например сильванит $(Au,Ag)Te_2$.

22.2. Простые вещества

22.2.1. Физические свойства

Все металлы 11 группы (табл. 22.1) имеют кубическую гранецентрированную решетку, поэтому легко образуют между собой твердые растворы замещения. Наличие полностью заселенных d-орбиталей приводит к заметному ослаблению энергии решетки,

Таблица 22.1. Свойства элементов 11 группы и соответствующих простых веществ

Свойство	Cu	Ag	Au
Порядковый номер	29	47	79
Электронная конфигурация	$3d^{10}4s^1$	$4d^{10}5s^1$	$4f^{14}5d^{10}6s^1$
Атомный радиус, пм	128	144	144
Первая энергия ионизации, эВ	7,73	7,58	9,23
Вторая энергия ионизации, эВ	20,29	21,49	20,5
Третья энергия ионизации, эВ	36,8	34,8	43,5
Электроотрицательность по Оллреду–Рохову	1,75	1,42	1,42
Степени окисления[a]	1, 2, (3)	1, (2), (3)	(–1), 1, (2), 3, (5)
Температура плавления, °C	1083	961	1047
Температура кипения, °C	2540	2175	2947
Плотность, г/см^3	8,94	10,50	19,32
Стандартный электродный потенциал $E°(M^+/M^0)$, В	+0,52	+0,80	+1,69

[a] В скобках указана неустойчивая степень окисления.

что выражается в более низкой температуре плавления этих металлов по сравнению с металлами 10 группы, а также в более низкой их плотности. Чистые медь, серебро и золото обладают высокой мягкостью, ковкостью, пластичностью, имеют высокую тепло- и электропроводность.

Характерная окраска металлов — розово-красная у меди, серебристо-белая у серебра и золотисто-желтая у золота — обусловлена разной энергией перехода электронов из заполненной d-зоны в зону проводимости, т. е. переходами $(n-1)d^{10}ns^1 \rightarrow (n-1)d^9ns^2$. Для меди эта энергия соответствует поглощению в зеленой и голубой областях видимого спектра, для золота — в сине-фиолетовой, для серебра — в ближнем ультрафиолете. Легкость переходов между $(n-1)d$- и ns-зонами резко уменьшается от меди к серебру, что объясняется значительным увеличением атомного радиуса и уменьшением первой энергии ионизации. От серебра к золоту атомный радиус практически не меняется, но возрастают заряд ядра и энергия ионизации; это приводит к сближению энергий $(n-1)d$- и ns-подуровней, переходы между которыми становятся возможны — возникает окраска.

22.2.2. Химические свойства

Медь, серебро и золото располагаются в ряду напряжений правее водорода и в отсутствие комплексообразователей не вытесняют его из воды и растворов кислот-неокислителей. Как следует из величин стандартных электродных потенциалов, химическая активность этих металлов понижается вниз по группе. Для перевода меди, серебра и золота в раствор используют кислоты-окислители или сильные комплексообразователи, как правило, в присутствии окислителя.

Основываясь на величинах электродных потенциалов, медь можно назвать наименее реакционноспособным металлом первого переходного ряда. Однако на воздухе уже при комнатной температуре поверхность металлической меди быстро теряет розово-красный цвет, покрываясь пленкой черного оксида CuO. При длительном атмосферном воздействии медные сплавы зеленеют из-за образования основных сульфатов и карбонатов.

Реакция меди с кислородом в зависимости от температуры приводит к разным продуктам:

$$2Cu + O_2 \xrightarrow{700\ ^\circ C} 2CuO$$

$$2CuO \xrightarrow{1000\ ^\circ C} Cu_2O + {}^1/_2O_2$$

При взаимодействии меди с галогенами образуются дигалогениды, лишь иод превращает медь в иодид CuI. При нагревании медь вступает в реакцию с халькогенами, а также с фосфором, кремнием, бором.

Медь переходит в раствор под действием кислот-окислителей (азотной, серной, хлорноватой):

$$6Cu + 12HClO_3 \rightarrow 5Cu(ClO_3)_2 + CuCl_2 + 6H_2O$$

Реакция с концентрированной серной кислотой энергично протекает лишь при нагревании на песчаной бане:

$$Cu + 2H_2SO_4(\text{конц.}) \xrightarrow{> 270\ ^\circ C} CuSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

При более низкой температуре взаимодействие с серной кислотой происходит медленно, и в продуктах реакции обнаруживается значительное количество черного осадка сульфида меди(+1):

$$5Cu + 4H_2SO_4(\text{конц.}) \xrightarrow{< 270\ ^\circ C} 3CuSO_4 + Cu_2S\downarrow + 4H_2O$$

Восстановительную активность меди удается повысить, связывая продукты окисления в комплексы, причем чем выше константа устойчивости комплекса, тем ниже становится величина окислительного потенциала меди.

Учитывая высокое сродство меди к «мягким» донорным центрам, легко объяснить способность меди растворяться в иодоводородной кислоте и в растворе цианида калия:

$$2Cu + 4HI \rightarrow 2H[CuI_2] + H_2\uparrow$$

$$Cu + 3KCN + H_2O \rightarrow K_2[Cu(CN)_3] + KOH + {}^1/_2H_2\uparrow$$

Известно, что в отсутствие кислорода воздуха медь очень медленно взаимодействует даже с концентрированной соляной кислотой, так как устойчивость хлоридного комплекса меди существенно ниже, чем иодидного.

В присутствии кислорода воздуха медь медленно вступает в реакцию даже с водным раствором аммиака, о чем свидетельствует появление ярко-синего окрашивания:

$$Cu + 4NH_3 + {}^1/_2O_2 + 3H_2O \rightarrow [Cu(NH_3)_4(H_2O)_2](OH)_2$$

Медь и другие металлы 11 группы непосредственно не взаимодействуют с водородом, азотом и углеродом даже при нагревании. Гидриды, нитриды и карбиды этих элементов получают косвенными методами. Так, неустойчивый красно-коричневый осадок гидрида меди переменного состава образуется при восстановлении водного раствора сульфата меди(+2) фосфорноватистой кислотой:

$$4CuSO_4 + 3H_3PO_2 + 6H_2O \rightarrow 4CuH\downarrow + 3H_3PO_4 + 4H_2SO_4$$

Химическая активность металлов понижается вниз по группе. В отличие от меди, серебро и золото при стандартных условиях не окисляются кислородом. Поверхность золота на воздухе даже не тускнеет. В 2016 г. появилось сообщение о получении оксида золота AuO из простых веществ при давлении кислорода 2,5 ГПа. Реакции серебра и золота с галогенами, серой и фосфором приводят к бинарным соединениям.

На воздухе в присутствии следов сероводорода серебро медленно темнеет, покрываясь пленкой сульфида:

$$4Ag + 2H_2S + O_2 \rightarrow 2Ag_2S + 2H_2O$$

Серебро взаимодействует с кислотами-окислителями аналогично меди, но при этом образуются соли серебра(+1). Лучшим способом для перевода серебра в раствор служит реакция с концентрированной азотной кислотой:

$$Ag + 2HNO_3(\text{конц.}) \rightarrow AgNO_3 + NO_2\uparrow + H_2O$$

Золото устойчиво к действию азотной и серной кислот, но взаимодействует с соляной кислотой в присутствии окислителя — хлора или азотной кислоты (царская водка), а также с селеновой кислотой:

$$Au + HNO_3 + 4HCl \rightarrow H[AuCl_4] + NO\uparrow + 2H_2O$$

$$2Au + 2HCl + 3Cl_2 \rightarrow 2H[AuCl_4]$$

Серебро и золото, в отличие от меди, не реагируют с водным раствором аммиака и галогеноводородными кислотами. Реакция с цианидами протекает лишь в присутствии окислителя — пероксида водорода или кислорода (M = Ag, Au):

$$4M + 8NaCN + 2H_2O + O_2 \rightarrow 4Na[M(CN)_2] + 4NaOH$$

Цианиды используют при отделении благородных металлов от пустой породы и примесей других металлов, в том числе меди.

22.2.3. Получение

Медь получают из халькопирита $CuFeS_2$, который подвергают окислительному обжигу в присутствии кремнезема, связывающего железо в силикат:

$$2CuFeS_2 + 4O_2 + 2SiO_2 \rightarrow Cu_2S + 2FeSiO_3 + 3SO_2$$

При дальнейшем окислении кислородом часть сульфида меди переходит в оксид, а затем восстанавливается до металла:

$$2Cu_2S + 3O_2 \rightarrow 2Cu_2O + 2SO_2$$

$$2Cu_2O + Cu_2S \rightarrow 6Cu + SO_2$$

Очистку меди проводят путем электролитического рафинирования в растворе медного купороса, где черновая медь служит анодом:

$$CuSO_4 + H_2O \rightarrow Cu + H_2SO_4 + {}^1/_2O_2$$

Серебро получают как побочный продукт переработки медных и свинцово-цинковых сульфидных руд, но основной источник — шламы электролитического рафинирования меди. Промышленным источником золота служат золотосодержащие пески. Получение золота и серебра из шламов и обогащенных песков происходит через стадии вскрытия, выделения и очистки.

Вскрытие проводят раствором цианида натрия, в котором растворяются как металлы, так и сульфиды с образованием цианидных комплексов. Из цианидных растворов благородные металлы выделяют цинковой пылью (M = Ag, Au):

$$2Na[M(CN)_2] + Zn \rightarrow Na_2[Zn(CN)_4] + 2M$$

Дополнительную очистку золота осуществляют с использованием химического транспорта. С этой целью его переводят в летучий хлорид, тем самым отделяя от примесей, а затем разлагают в высокотемпературной зоне реактора:

$$2Au + 3Cl_2 \underset{500\ ^\circ C}{\overset{300\ ^\circ C}{\rightleftharpoons}} 2AuCl_3$$

22.2.4. Применение

Медь находит применение в электротехнике, а медные сплавы (латуни, бронзы, мельхиоры) широко используются для штамповки и литья изделий самого различного назначения. Соединения меди служат катализаторами, фунгицидами. Медь входит в состав высокотемпературных сверхпроводников. Серебро находит применение в катализе, фотографии, медицине. Большие количества золота используют в электронике для изготовления коррозионностойких контактов, а также в космической промышленности — для создания тепловых отражателей.

22.3. Соединения меди, серебра и золота в высоких степенях окисления

В настоящее время степень окисления +5 достигнута только во фторидных соединениях золота. Пентафторид золота образуется в виде красно-коричневых кристаллов при фторировании порошка металла одним из самых мощных окислителей — дифторидом криптона:

$$2Au + 5KrF_2 \rightarrow 2AuF_5 + 5Kr$$

Будучи сильной кислотой Льюиса, AuF_5 легко образует гексафтороауураты не только с катионами щелочных металлов, но и с ионом оксигенила:

$$2Au + 5XeF_2 + 2KF \rightarrow 2K[AuF_6] + 5Xe$$

$$Au + O_2 + 3F_2 \rightarrow O_2[AuF_6]$$

Гексафтороаурат(+5) калия представляет собой низкоспиновый фторидный комплекс с t_{2g}^6-конфигурацией, которая обеспечивает ему кинетическую и термодинамическую стабильность. Тем не менее как мощный окислитель $K[AuF_6]$ способен окислять воду и органические вещества.

Серебро не образует соединений в степенях окисления выше +3. Известны фторидные комплексы меди(+4), которые получают окислением соединений меди(+3) фторидами ксенона:

$$2Cs[CuCl_4] + 3XeF_2 \rightarrow Cs_2[CuF_6] + CuCl_2 + 3Xe + 3Cl_2$$

Это низкоспиновые комплексы с $t_{2g}^6 e_g^1$-конфигурацией. Наличие одного электрона на e_g-орбитали обуславливает их низкую устойчивость и высокую окислительную способность: в отличие от гексафтороаурата(+5) комплексы Cu(+4) способны окислить фтороводород до фтора уже при низких температурах.

22.4. Соединения меди, серебра и золота в степени окисления +3

Устойчивость степени окисления +3 монотонно возрастает вниз по группе, что иллюстрирует порядок изменения величин третьих потенциалов ионизации. Степень окисления +3 неустойчива и для меди, и для серебра, но является основной в соединениях золота. Ей соответствует конфигурация d^8, стабилизируемая в октаэдрических и плоско-квадратных комплексах.

Для меди(+3) и серебра(+3) известны соединения с наиболее электроотрицательными элементами: кислородом и фтором, которые способны противостоять высокой окислительной активности.

Бинарные соединения меди(+3) представлены неустойчивыми фторидом CuF_3 и оксидом Cu_2O_3. При окислении галогенидов меди(+2) фтором образуются сине-зеленые кристаллы гексафторокупрата(+3). Это вещество представляет собой октаэдрический высокоспиновый комплекс:

$$2CuCl_2 + 6KCl + 6F_2 \rightarrow 2K_3[CuF_6] + 5Cl_2$$

Стабилизации степени окисления +3 у меди удается достичь в дипериодатных и диортотеллуратных комплексах $[Cu(IO_5OH)_2]^{5-}$

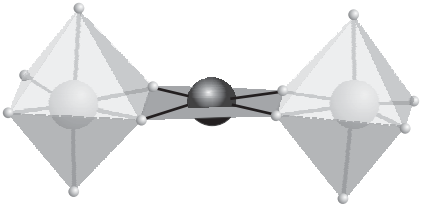


Рис. 22.3. Строение дипериодатного комплекса меди(+3) $[Cu(HIO_6)_2]^{5-}$

(рис. 22.3) и $[Cu(TeO_4(OH)_2]^{5-}$, создающих идеальное плоско-квадратное окружение центрального атома. Их синтезируют окислением купратов(+2) персульфатом $K_2S_2O_8$ в присутствии периодатов или ортотеллуратов.

Щелочное окисление меди(+2) в водных растворах приводит к образованию красных гидроксокупратов(+3):

$$2Cu(OH)_2 + KOCl + 2KOH + H_2O \rightarrow 2K[Cu(OH)_4] + KCl$$

При понижении pH раствора до нейтрального и просто при хранении эти комплексы разрушаются. Более устойчивы оксокупраты ($NaCuO_2$), получаемые твердофазно.

Из простых солей серебра(+3) известен лишь трифторид AgF_3, образующийся при окислении AgF фторидами кислорода или ксенона. Он представляет собой цепочечный полимер, составленный из квадратов $[AgF_4]$, соединенных общими вершинами в цепи (рис. 22.4). Это вещество — типичный окислитель, выделяющий кислород из воды:

$$AgF_3 + H_2O \rightarrow AgF + 2HF + {}^1/_2O_2$$

При слабом нагревании вещество разлагается:

$$AgF_3 \rightarrow AgF_2 + {}^1/_2F_2$$

Более устойчивы желтые фторидные комплексы, образующиеся при окислении хлорида серебра фтором:

$$AgCl + KCl + 2F_2 \rightarrow K[AgF_4] + Cl_2$$

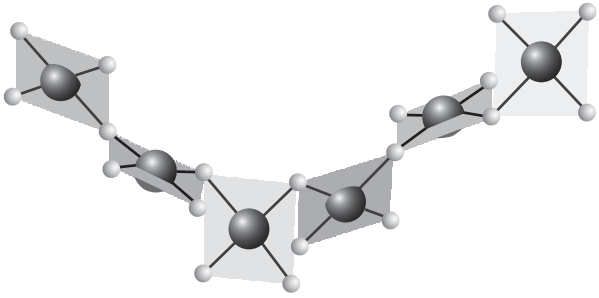


Рис. 22.4. Строение трифторида серебра AgF_3

В отличие от фторокупратов(+3) анион тетрафтороаргентат(+3) диамагнитен и имеет плоско-квадратное строение.

При окислении солей серебра(+1) пероксодисульфатом в щелочной среде образуется черный осадок состава AgO:

$$2AgNO_3 + 4KOH + K_2S_2O_8 \xrightarrow{90\ ^\circ C} 2AgO\downarrow + 2K_2SO_4 + 2KNO_3 + 2H_2O$$

Диамагнетизм этого вещества свидетельствует об отсутствии в нем ионов серебра(+2). Действительно, изучение кристаллической структуры AgO показало, что в нем присутствуют атомы серебра в двух степенях окисления +1 и +3. Таким образом, правильнее записывать формулу как $Ag^{+1}Ag^{3+}O_2$. Ионы Ag^{3+} находятся в центре плоских квадратов из атомов кислорода, а ионы Ag^+ с кислородом реализуют линейную геометрию КЧ = 2. Они могут быть разделены при обработке раствором периодата калия, связывающего серебро(+3) в устойчивый периодатный комплекс, переходящий в раствор:

$$4AgO + 6KOH + 4KIO_4 \rightarrow 2K_5[Ag(HIO_6)_2] + Ag_2O\downarrow + H_2O$$

Соли серебра(+3) и кислородных кислот неизвестны. Однако при анодном окислении солей серебра(+1) образуются черные с металлическим блеском кристаллические осадки смешанных оксосолей серебра(+1, +3) общей формулы Ag_7O_8X, где X — однозарядный анион NO_3^-, HSO_4^-, HF_2^- или BF_4^-:

$$7AgNO_3 + 8H_2O \xrightarrow{\text{эл. ток}} Ag_7O_8NO_3\downarrow + 5H_2 + 6HNO_3$$

Все эти вещества содержат замкнутые клетки $[Ag_6O_8]$, где средняя степень окисления серебра 2,67, а также нитрат-анионы и ионы Ag^+. Интенсивная окраска обусловлена перекрыванием *d*-орбиталей атомов серебра в составе клетки. В горячей воде оксосоль разлагается, выделяя кислород:

$$Ag_7O_8NO_3 \rightarrow AgNO_3 + 3Ag_2O_2 + O_2$$

Степень окисления +3 более характерна для золота, которое образует преимущественно низкоспиновые плоско-квадратные анионные комплексы. Исходным веществом для многих синтезов служит золотохлористоводородная кислота $H[AuCl_4]$, выделяющаяся в виде светло-желтых расплывающихся на воздухе игольчатых кристаллов тетрагидрата при концентрировании растворов, полученных взаимодействием золота с царской водкой или хлором в солянокислой среде. Вещество растворимо не только в воде, но и в спирте, эфире. При подщелачивании образуются соли — желтые тетрахлороауараты:

$$H[AuCl_4] + NaHCO_3 \rightarrow Na[AuCl_4] + CO_2 + H_2O$$

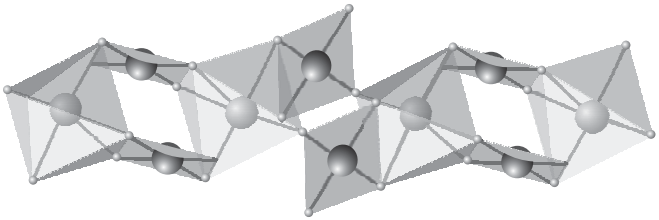


Рис. 22.5. Строение тетрахлороаурата серебра $Ag[AuCl_4]$

Растворимость этих комплексов уменьшается с ростом ионного радиуса щелочного металла. При действии на раствор золотохлористоводородной кислоты нитратом серебра образуется осадок серебряной соли, в составе которой плоско-квадратные тетрахлороаурат(+3)-ионы связаны с ионами серебра(+1), находящимися в центре искаженных октаэдров из атомов хлора (рис. 22.5):

$$H[AuCl_4] + AgNO_3 \rightarrow Ag[AuCl_4] + HNO_3$$

Красный трихлорид золота $AuCl_3$ ($t_{пл}$ 254 °C) получают сжиганием золотой фольги в хлоре; этот ковалентный галогенид состоит из диядерных молекул. Частица Au_2Cl_6 может быть описана как два плоских квадрата, соединенных через общее ребро из двух мостиковых атомов хлора (рис. 22.6). При внесении трихлорида золота в соляную кислоту образуется золотохлористоводородная кислота, а при растворении $AuCl_3$ в воде происходит гидролиз, приводящий к гидроксотрихлороауратам:

$$AuCl_3 + H_2O \rightarrow H[AuCl_3OH]$$

Этот анион также может быть осажден в форме серебряной соли.

При растворении $AuCl_3$ в щелочных растворах выделяется коричневый осадок гидроксида ($pK_a = 11{,}8$; $pK_b = 13$):

$$2AuCl_3 + 3Na_2CO_3 + 3H_2O \rightarrow 2Au(OH)_3\downarrow + 3CO_2 + 6NaCl$$

Со временем он становится красным и кристаллизуется (структура неизвестна). При действии щелочей образует соли — светло-желтые тетрагидроксоауараты(+3):

$$Au(OH)_3 + KOH \rightarrow K[Au(OH)_4]$$

Реакция гидроксида золота(+3) с сильными кислотами приводит к образованию плоско-квадратных анионных комплексов:

$$Au(OH)_3 + 4HNO_3 \rightarrow H[Au(NO_3)_4] + 3H_2O$$

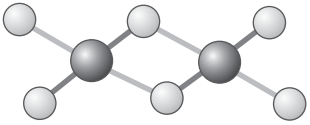


Рис. 22.6. Строение трихлорида золота $AuCl_3$

Таким образом, из водных растворов не могут быть получены средние соли золота и кислородсодержащих кислот. Это связано с неустойчивостью аква-ионов золота к гидролизу. *d*-Орбитали атома золота участвуют в активации O—H-связей, облегчая отрыв протона от координированных молекул воды, поэтому даже в сильнокислой среде ($HClO_4$) преобладают $[Au(OH)_2(H_2O)_2]^+$.

При нагревании гидроксид золота(+3) разлагается, превращаясь при 60 °C в оксид Au_2O_3, а при 160 °C — в золото.

Соединения золота(+3) — сильные окислители, хотя инертность многих комплексов обеспечивает их кинетическую устойчивость. При действии восстановителей на большинство растворов соединений золота(+3) выделяется золото в форме коллоидного раствора или осадка:

$$H[AuCl_4] + 3FeSO_4 \rightarrow Au + Fe_2(SO_4)_3 + FeCl_3 + HCl$$

Если восстановитель образует устойчивые соединения золота(+1), восстановление удается остановить на этой промежуточной стадии:

$$H[Au(NO_3)_4] + 4KI \rightarrow AuI + HI + 4KNO_3 + I_2$$

$$2Au(OH)_3 + 3Na_2S \rightarrow Au_2S + 6NaOH + 2S$$

$$AuCl_3 + 4NaCN \rightarrow Na[Au(CN)_2] + (CN)_2 + 3NaCl$$

22.5. Соединения меди, серебра и золота в степени окисления +2

Элементы 11 группы в степени окисления +2 имеют электронную конфигурацию d^9, соответствующую ян-теллеровскому иону с искаженной октаэдрической геометрией. Соединения серебра и золота в степени окисления +2 немногочисленны. Они легко диспропорционируют. Для меди степень окисления +2 — важнейшая. Ион Cu^{2+} в октаэдрическом поле обычно вызывает удлинение двух связей, расположенных по оси *z*. Его координационное окружение приобретает геометрию квадратной бипирамиды с четырьмя лигандами, находящимися на равном расстоянии в экваториальной плоскости, и двумя более удаленными, занимающими аксиальные позиции. Таким образом, формально у меди КЧ = 6, но часто с целью подчеркнуть тетрагональное искажение и удаленность двух лигандов его записывают как сумму 4 + 2. При полном удалении двух лигандов возникает плоско-квадратная геометрия — предельный случай тетрагонального искажения.

Ион гексааквамеди(+2) $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ входит в состав многих кристаллогидратов, придавая им характерный для соединений

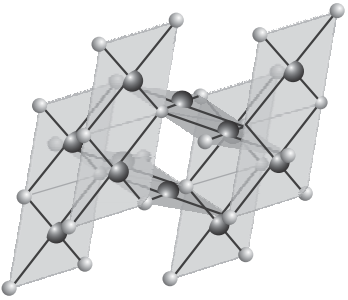


Рис. 22.7. Строение оксида меди(+2) CuO

меди(+2) синий цвет. При действии на соли меди(+2) щелочей сначала образуется основная соль, а затем выпадает объемный синий осадок аморфного гидроксида $Cu(OH)_2$, который при слабом нагревании отщепляет воду, превращаясь в оксид CuO. Легкость дегидратации обусловлена близостью кристаллических структур этих двух соединений, построенных из сочлененных общими ребрами квадратов $[CuO_4]$, на перестройку которых требуются минимальные затраты энергии (рис. 22.7).

Гидроксид меди(+2) амфотерен: он легко растворяется в кислотах и несколько труднее в щелочах с образованием ярко-синих тетрагидроксокупратов(+2):

$$Cu(OH)_2 + 2HCl \rightarrow CuCl_2 + 2H_2O$$

$$Cu(OH)_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2[Cu(OH)_4]$$

Известны также оксокупраты (Ba_2CuO_3), их получают твердофазным синтезом. Некоторые смешанные купраты(+2,+3) бария и редкоземельных элементов проявляют сверхпроводимость при температурах жидкого азота.

Сверхпроводимостью называют явление протекания тока через проводник без сопротивления с полным выталкиванием проводника из внешнего магнитного поля.

Это явление приводит к левитации, т. е. «парению» пластины из сверхпроводника без механического контакта с внешним магнитом. Самый известный высокотемпературный полупроводник — купрат иттрия-лантана $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, где $\delta = 0 \div 1$. Это вещество образуется при спекании оксидов или солей иттрия, бария и меди:

$$Y_2O_3 + 6CuO + 4BaCO_3 \xrightarrow{950\ ^\circ C} 2YBa_2Cu_3O_{6,5} + 4CO_2$$

$$YBa_2Cu_3O_{6,5} + {}^1/_4O_2 \rightarrow YBa_2Cu_3O_7$$

При $\delta = 0$ вещество $YBa_2Cu_2^{+2}Cu^{+3}O_7$ имеет структуру перовскита (рис. 22.8), из которой удалена часть атомов кислорода. В основе структуры лежат парные слои квадратных пира-

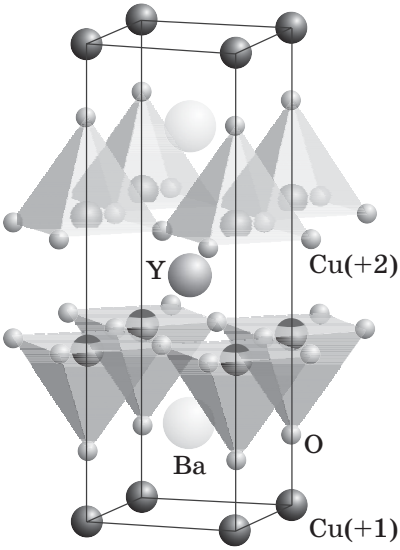


Рис. 22.8. Строение $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

мид $[Cu^{2+}O_5]$, связанные квадратами $[Cu^{3+}O_4]$ через общие вершины. Потеря атомов кислорода, окружающих медь(+3), приводит к ее восстановлению. Параметр нестехиометрии $\delta = 0{,}5$ формально соответствует степени окисления меди в этом слое +2. При более высоких значениях δ вещество меняет структуру и теряет сверхпроводимость, превращаясь в полупроводник (фаза $YBa_2Cu_2^{+2}Cu^{+1}O_6$). Таким образом, возникновение сверхпроводимости напрямую связано с наличием в соединении атомов меди в степени окисления +3, объединенных в слои посредством атомов кислорода. Металлическая проводимость вызвана перекрыванием вакантных $d_{x^2-y^2}$-орбиталей иона Cu^{3+} и заполненных $2p$-орбиталей, которое максимально вдоль линейных связей O—Cu—O.

Из солей меди(+2) важное значение имеет медный купорос $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, крупные сине-голубые кристаллы которого легко получить из водных растворов сульфата меди(+2). В структуре этого соединения плоско-квадратные группировки $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ соединены друг с другом η_2-мостиковыми сульфатными группами, расположенными сверху и снизу от плоскости каждого квадрата (рис. 22.9). При нагревании медный купорос испытывает следующие последовательные превращения:

$$CuSO_4 \cdot 5H_2O \xrightarrow{60\ ^\circ C} CuSO_4 \cdot 3H_2O \xrightarrow{120\ ^\circ C} CuSO_4 \cdot H_2O \xrightarrow{250\ ^\circ C} CuSO_4 \xrightarrow{550\ ^\circ C} CuO$$

В водном растворе соли меди гидролизованы, что препятствует получению солей некоторых слабых кислот, например карбоната. Поэтому при сливании растворов сульфата меди(+2) и гидрокарбоната натрия образуется аморфный светло-зеленый осадок гидроксокарбоната меди(+2) $Cu_2(OH)_2CO_3$:

$$2CuSO_4 + 4NaHCO_3 \rightarrow Cu_2(OH)_2CO_3\downarrow + 2Na_2SO_4 + 3CO_2\uparrow + H_2O$$

Для получения безводных солей, таких как нитрат или хлорид, нельзя воспользоваться нагреванием их кристаллогидратов, так как при этом происходит необратимый гидролиз. Гидрат хлорида меди(+2) обезвоживают нагреванием с тионилхлоридом,

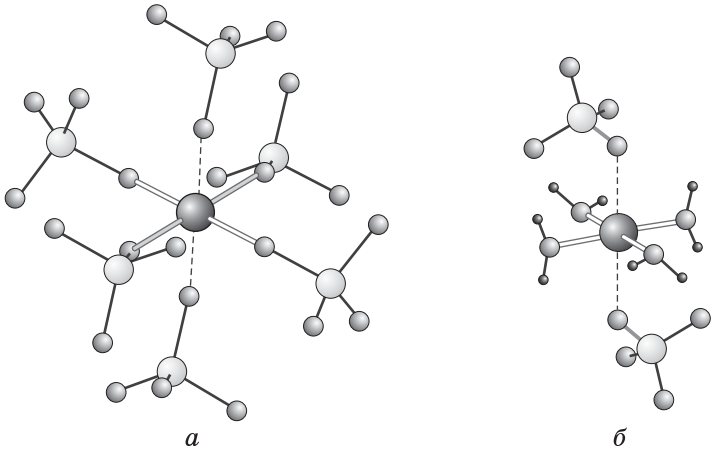


Рис. 22.9. Координационное окружение меди в $CuSO_4$ (*а*); $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (*б*)

а безводный нитрат получают взаимодействием меди с жидким диоксидом азота, растворенным в ацетонитриле:

$$Cu + 2N_2O_4 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2NO$$

В присутствии анионов-восстановителей, таких как иодид, сульфит, тиосульфат и сульфид, медь(+2) претерпевает частичное восстановление:

$$3Cu^{2+} + 3SO_3^{2-} + H_2O \rightarrow Cu_2SO_3 \cdot CuSO_3 \cdot 2H_2O\downarrow + SO_4^{2-} + 2H^+$$

$$2Cu^{2+} + 6S_2O_3^{2-} + 2H_2O \rightarrow 2[Cu(S_2O_3)_2]^{3-} + S_4O_6^{2-}$$

К окислительно-восстановительным реакциям формально может быть отнесена даже такая реакция:

$$CuSO_4 + Na_2S \rightarrow CuS\downarrow + Na_2SO_4$$

так как образующийся черный осадок CuS представляет собой сульфид-дисульфид меди(+2, +1) $(Cu^{1+})_2(Cu^{2+})(S_2^{2-})S^{2-}$. Сульфид CuS переходит в раствор лишь под действием кислот-окислителей:

$$CuS + 4H_2SO_4(\text{конц.}) \rightarrow CuSO_4 + 4SO_2 + 4H_2O$$

Медь(+2) образует устойчивые комплексные соединения, большинство из которых имеет искаженную октаэдрическую геометрию, вызванную эффектом Яна–Теллера. Так, при действии аммиака на гидроксид меди(+2) образуется васильково-синий раствор тетраммина, в котором КЧ меди дополняют до шести две молекулы воды в *транс*-положении друг к другу:

$$Cu(OH)_2 + 4NH_3 + 2H_2O \rightarrow [Cu(NH_3)_4(H_2O)_2](OH)_2$$

Полученный аммиакат меди устойчив в щелочной среде, но разрушается при пропускании сероводорода или при подкислении, что объясняется высоким сродством меди к азоту и сере, а также основностью аммиака и низкой растворимостью сульфида.

Вхождение в координационную сферу меди пятой и шестой молекул аммиака энергетически невыгодно.

Медь(+2) образует устойчивые комплексы с хелатирующими лигандами. Так, комплекс с этилендиамином $[Cu(en)_2(H_2O)_2](OH)_2$ может быть получен из аммиаката.

Крупные анионные лиганды способны образовывать с медью(+2) комплексы $[CuX_4]^{2-}$, где X = Cl, Br, геометрия которых меняется от тетраэдрической до плоско-квадратной в зависимости от растворителя и природы катиона.

Устойчивость степени окисления +2 резко понижается от меди к серебру и далее к золоту. Это объясняется тем, что с увеличением энергии расщепления тетрагонально-искаженная октаэдрическая геометрия с конфигурацией d^9 становится неблагоприятной. Все эти вещества — сильные окислители.

При растворении оксида $Ag^{+1}Ag^{+3}O_2$ в кислотах в отсутствие восстановителя образуются неустойчивые соли серебра(+2):

$$AgO + 2HClO_4 + 3H_2O \rightarrow Ag(ClO_4)_2 \cdot 4H_2O$$

Коричневый цвет этому раствору придают плоско-квадратные парамагнитные ионы $[Ag(H_2O)_4]^{2+}$.

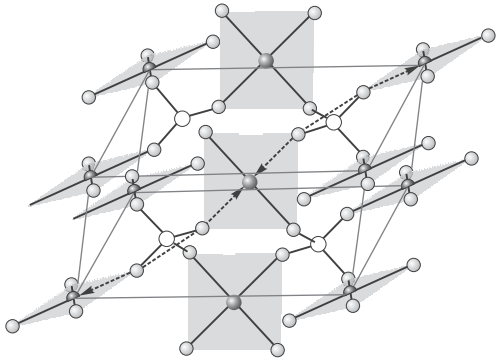
Более устойчив темно-коричневый дифторид серебра, получаемый окислением AgF газообразным фтором. При действии оснований Льюиса дифторид серебра проявляет себя как кислота, образуя фтороаргентаты(+2):

$$AgF_2 + KF \rightarrow K[AgF_3]$$

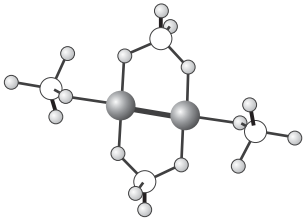
$$AgF_2 + 2BaF_2 \rightarrow Ba_2[AgF_6]$$

Под действием кислот Льюиса дифторид серебра превращается в соли, например гексафтороантимонат, в котором ион серебра находится в центре искаженного октаэдра из атомов фтора:

$$AgF_2 + 2SbF_5 \rightarrow Ag[SbF_6]_2$$



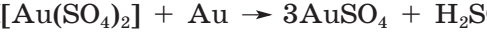
$AgSO_4$



$AuSO_4$

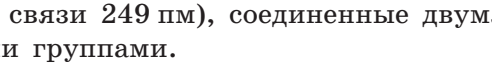
Рис. 22.10. Строение сульфата серебра(+2) и сульфата золота(+2)

В результате обменной реакции с сульфатом калия в безводном фтороводороде получены кристаллы сульфата серебра(+2) с каркасной структурой, в которых атомы серебра находятся в плоско-квадратном кислородном окружении η_4-сульфатных групп:



$$Ag[SbF_6]_2 + K_2SO_4 \rightarrow AgSO_4 + 2K[SbF_6]$$

Химия золота(+2) представлена единичными примерами. Сульфат золота(+2) (рис. 22.10) образуется при сопропорционировании Au(+3) и Au в концентрированной серной кислоте:



$$2H[Au(SO_4)_2] + Au \rightarrow 3AuSO_4 + H_2SO_4$$

Это вещество только формально напоминает серебряную соль. В его структуре присутствуют диядерные кластеры со связью Au—Au (длина связи 249 пм), соединенные двумя η_2-мостиковыми сульфатными группами.

22.6. Соединения меди, серебра и золота в степени окисления +1

В степени окисления +1 элементы группы меди имеют электронную конфигурацию d^{10}, что соответствует полностью заполненному d-уровню. Это существенно отличает эти элементы от переходных металлов предшествующих групп. Геометрию координационного окружения ионов M^+ определяет не выгодность расщепления орбиталей кристаллическим полем, а исключительно взаимное отталкивание лигандов. Ионам M^+ свойственны низкие координационные числа (КЧ = 2, 3, 4) и линейная, треугольная, тетраэдрическая геометрия частиц. Невозможность d–d-переходов обуславливает отсутствие окраски их соединений, которая может быть вызвана лишь переносом заряда от аниона к катиону (Cu_2O, Cu_2S, Ag_2S).

У всех трех элементов степень окисления +1 промежуточная, что позволяет предположить возможность диспропорционирования. Оно наиболее типично для золота(+1) и меди(+1) и совсем не характерно для серебра(+1), для которого данная степень окисления наиболее устойчива в растворах.

Оксиды M_2O кристаллизуются в структуре производной от антифлюорита, где атом кислорода находится в тетраэдре из четырех атомов металла, каждый из которых образует две связи M—O. Термическая устойчивость оксидов резко понижается вниз по группе: Cu_2O плавится при 1236 °C, а оксиды серебра(+1) и золота(+1) разлагаются уже при слабом нагревании.

Для оксидов M_2O характерны преимущественно основные свойства: они взаимодействуют с соляной кислотой с образовани-

ем хлоридов, а в условиях избытка хлорид-ионов — хлоридных комплексов:

$$Cu_2O + 4HCl \rightarrow 2H[CuCl_2] + H_2O$$

$$Ag_2O + H_2O \rightarrow 2Ag^+ + 2OH^- \qquad pK_b = 2{,}3$$

Слабоамфотерный характер оксидов M_2O проявляется при сплавлении с оксидами щелочных металлов ($CsCuO$, $K_4Ag_4O_4$).

Эти оксиды переходят в раствор и под действием других лигандов, дающих прочные комплексы с катионами, имеющими d^{10}-конфигурацию:

$$Cu_2O + 4NH_3 + H_2O \rightarrow 2[Cu(NH_3)_2]OH$$

$$Ag_2O + 4KI + H_2O \rightarrow 2K[AgI_2] + 2KOH$$

Степень окисления +1 наиболее устойчива только для серебра. Поэтому растворение оксида Ag_2O в кислородсодержащих кислотах не приводит к окислительно-восстановительным превращениям. Оксиды меди(+1) и золота(+1) в этих условиях диспропорционируют:

$$Cu_2O + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + Cu + H_2O$$

$$3Au_2O + 4H_2SO_4 \rightarrow 2H[Au(SO_4)_2] + 4Au + 3H_2O$$

В газовой фазе равновесие диспропорционирования сильно смещено влево — в сторону катионов меди(+1):

$$2Cu^+ \underset{\text{в газовой фазе}}{\rightleftarrows} Cu^{2+} + Cu$$

На константу этого равновесия существенное влияние оказывают молекулы растворителя и анионы. Так, в водном растворе в отсутствие комплексообразователей равновесие смещается вправо — энергия сольватации ионов Cu^{2+} гораздо больше энергетических затрат на сольватацию Cu^+. В растворителях, которые имеют более слабые донорные свойства, например в ацетоне, преобладают ионы меди(+1). Хелатирующие лиганды, такие как этилендиамин, а также фторид-ионы смещают равновесие вправо:

$$2CuCl + 2en \rightarrow [Cu\,en_2]^{2+} + 2Cl^- + Cu\downarrow$$

$$2H[CuCl_2] + 2NaF \rightarrow CuCl_2 + 2NaCl + Cu + 2HF$$

Благодаря высокой энергии гидратации иона Cu^{2+} соли меди(+1) с кислородными кислотами в водных растворах неустойчивы, и их синтез ведут в неводных средах:

$$Cu_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + Cu$$

Смещению равновесия в сторону обратной реакции способствуют лиганды, образующие линейные или треугольные комплексы, — галогениды (кроме фторида), роданид, азид, цианид. Так, под действием соляной кислоты происходит сопропорционирование:

$$CuCl_2 + Cu + 2HCl \rightarrow 2[HCuCl_2]$$

О протекании этой реакции свидетельствует исчезновение синей окраски раствора, вызванной ионами меди(+2). При разбавлении водой комплекс меди(+1) разрушается и выпадает белый осадок хлорида CuCl. Для восстановления меди(+2) до меди(+1) часто используют сернистый газ:

$$2CuSO_4 + SO_2 + 2KSCN + 2H_2O \rightarrow 2CuSCN + K_2SO_4 + 2H_2SO_4$$

Если лиганд обладает восстановительными свойствами (иодид, цианид, тиосульфат), введения дополнительного восстановителя не требуется. При добавлении к раствору соли меди(+2) иодида в осадок сразу выпадает CuI, с цианидом или тиосульфатом сначала образуются комплексы меди(+2), которые при кипячении восстанавливаются.

Сродство меди(+1) к азот- и углерод-донорным лигандам выше, чем к хлорид-ионам. Об этом свидетельствует растворение осадка хлорида меди(+1) в водных растворах аммиака и цианида калия:

$$CuCl + 2KCN \rightarrow K[Cu(CN)_2] + KCl$$

Линейные дицианокупрат(+1)-ионы при кристаллизации объединяются в бесконечные зигзагообразные цепочечные структуры из плоских треугольных фрагментов $Cu(CN)_3$, связанных мостиковыми цианидными группами. Расположение атомов меди и цианидных групп в одной плоскости указывает на частичное перекрывание заполненных *d*-орбиталей атомов меди и вакантных разрыхляющих π^*-орбиталей цианид-ионов.

При пропускании угарного газа через солянокислый раствор хлорида меди(+1) образуется карбонильный комплекс Cu(CO)Cl, который может быть выделен в твердом виде при проведении реакции в органическом растворителе. Твердый карбонилхлорид меди(+1) устойчив только под давлением оксида углерода, а в открытом сосуде при хранении разлагается на CuCl и CO. Гидроксид меди(+1) $CuOH \cdot H_2O$ недавно получен в виде желтого осадка при восстановлении меди(+2) водным раствором $[Fe(ЭДТА)]^{2-}$ и радиолизом раствора формиата меди. Он легко дегидратируется в Cu_2O.

На воздухе большинство соединений меди(+1) быстро окисляется:

$$2CuCl + 2HCl + {}^1/_2\,O_2 \rightarrow 2CuCl_2 + H_2O$$

Из соединений Cu(+1) не окисляются на воздухе оксид Cu_2O и сульфид Cu_2S, стабилизированные низким значением произведения растворимости.

Для серебра степень окисления +1 наиболее устойчива. Большинство солей серебра малорастворимы в воде, исключение составляют нитрат, нитрит, хлорат, перхлорат и фторид.

Все соли серебра чувствительны к свету — чернеют, восстанавливаясь до серебра.

Соединения серебра ($E°(Ag^+/Ag) = 0,799$ В) благодаря сильным окислительным свойствам иона Ag^+ при действии восстановителей (цинк, муравьиная кислота, сульфат железа(+2)) быстро темнеют, а при нагревании разлагаются до металлического серебра, окисляя анион. Разложение соединений серебра легко активируется фотохимически и медленно происходит на свету.

В растворах солей серебра преобладают тетраэдрические аквакомплексы $[Ag(H_2O)_4]^+$, которые лишь в незначительной степени подвергаются гидролизу. Это свидетельствует о том, что несуществующий гидроксид AgOH по силе превосходит гидроксиды двухвалентных металлов. Попытка выделения гидроксида приводит к его мгновенной дегидратации, вызванной низким сродством ионов серебра к кислород-донорным лигандам:

$$2AgNO_3 + 2NaOH \rightarrow Ag_2O\downarrow + 2NaNO_3 + H_2O$$

Образование бурого осадка оксида серебра начинается в нейтральной среде, а количественно он осаждается лишь при pH 11. Водная суспензия оксида серебра, подобно едким щелочам, поглощает из воздуха углекислый газ, превращаясь в карбонат Ag_2CO_3, и растворяет гидроксид алюминия.

Высокое сродство серебра к сере и другим халькогенам объясняет не только образование устойчивых халькогенидов Ag_2X, но и способность их превращаться в координационные полимеры, поликатион которых представляет собой бесконечный 3D-каркас. Так, в насыщенном растворе нитрата серебра черный осадок Ag_2S постепенно желтеет:

$$AgNO_3 + Ag_2S \rightarrow [Ag_3S](NO_3)$$

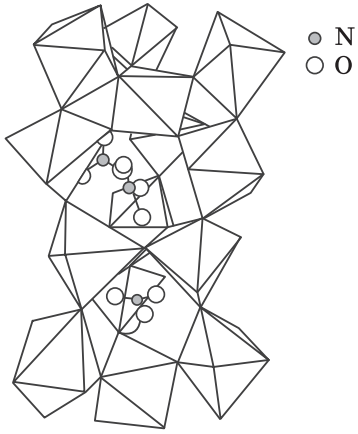


Рис. 22.11. Строение нитрата сульфидотрисеребра

Образующийся нитрат сульфидотрисеребра построен из соединенных общими вершинами сильно искаженных октаэдров $[Ag_6S]$, в пустотах между которыми расположены анионы (рис. 22.11). Препаративный синтез этого вещества проводят при взаимодействии водного раствора нитрата серебра с сероуглеродом в азотнокислой среде:

$$6AgNO_3 + CS_2 + 2H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow CO_2 + 2[Ag_3S](NO_3) + 4HNO_3$$

Для серебра(+1) характерны преимущественно линейные комплексы, например $[Ag(CN)_2]^-$, $[Ag(NH_3)_2]^+$.

Они лабильные, разрушаются кислотами и под действием сероводорода, связывающего серебро в сульфид:

$$[Ag(NH_3)_2]_2SO_4 + 3H_2S \rightarrow Ag_2S\downarrow + (NH_4)_2SO_4 + 2NH_4HS$$

Устойчивость галогенидов серебра, а также галогенидных комплексов возрастает с порядковым номером галогена, т. е. при увеличении мягкости аниона. Белый осадок хлорида серебра легко переходит в раствор под действием аммиака, бромид серебра растворяется труднее, а иодид в аммиаке практически не растворяется. Благодаря высокому сродству серебра к сере все галогениды легко переходят в раствор в форме тиосульфатных комплексов. Из растворов кристаллизуются соли с анионами $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ и $[Ag_2(S_2O_3)_6]^{10-}$, в которых все тиосульфатные группы координированы концевым атомом серы.

Соли серебра легко восстанавливаются до металла медью, гидразином, формалином, горячей муравьиной кислотой:

$$2AgNO_3 + HCOOH \rightarrow 2Ag + CO_2 + 2HNO_3$$

Химия золота(+1) представлена бинарными галогенидами и псевдогалогенидами, а также комплексами, преимущественно анионными. Аква-ион золота(+1) неустойчив к диспропорционированию.

Устойчивость комплексных соединений обусловлена π-дативным взаимодействием между заполненными *d*-орбиталями металла и вакантными π*-орбиталями лиганда. Вниз по группе размеры *d*-орбиталей и степень их перекрывания с π*-орбиталями лиганда возрастают. Это приводит к увеличению устойчивости цианидных комплексов. В то же время в случае лигандов, неспособных к π-связыванию (вода, аммиак), устойчивость комплексов уменьшается по мере ослабления σ-связи металл— лиганд, т. е. в ряду Cu–Ag–Au. Так, аммиачный раствор оксида золота быстро разрушается вследствие депротонирования координированного аммиака.

Галогениды золота(+1), в отличие от аналогичных соединений меди и серебра, состоят из бесконечных цепей (рис. 22.12). Это свидетельствует об их ковалентности.

Хлорид AuCl — светло-желтый порошок ($t_{пл}$ 170 °C), образующийся при термолизе трихлорида. В воде он постепенно разлагается, превращаясь в коллоидное золото и комплексы золота(+3):

$$3AuCl + H_2O \rightarrow H[Au(OH)Cl_3] + 2Au$$

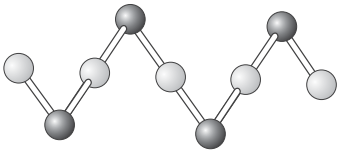


Рис. 22.12. Строение иодида золота(+1) AuI

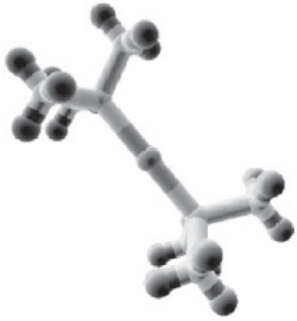


Рис. 22.13. Строение $[Au(PMe_3)_2]^+$

Будучи типичной мягкой кислотой, ион Au^+ образует прочные связи с углерод-, сера- и фосфор-донорными лигандами (рис. 22.13):

$$AuI + 2PMe_3 \rightarrow [Au(PMe_3)_2]I$$

Во избежание диспропорционирования в водном растворе синтез многих комплексов золота(+1) проводят в неводных средах. Так, аммиакат золота $[Au(NH_3)_2]^+$ получают в бензонитриле (нитриле бензойной кислоты) или взаимодействием с жидким аммиаком.

В отличие от соединений серебра(+1) комплексы золота(+1) легко окисляются до соединений золота(+3). Взаимодействие с галогенами в дихлорометане протекает как окислительное присоединение:

$$[(PPh_3)AuBr] + Br_2 \rightarrow [(PPh_3)AuBr_3]$$

Обратная реакция происходит в среде этанола или других восстановителей.

23. ЭЛЕМЕНТЫ 12 ГРУППЫ

23.1. Общая характеристика

Электронная конфигурация элементов 12 группы в основном состоянии $(n-1)d^{10}ns^2$ соответствует полностью заселенному d-подуровню (табл. 23.1). Электроны d-оболочки фактически внутренние, они непосредственно не участвуют в химических реакциях. Степени окисления выше +2 для этих элементов уже практически недостижимы[1]. Наиболее устойчива для них степень окисления +2 с электронной конфигурацией $(n-1)d^{10}$. В то же время наличие заполненного d-подуровня приводит к увеличению доли ковалентности связи вниз по группе. Особенно это характерно для ртути: не только ее галогениды, но и комплексы — типичные ковалентные соединения, слабые электролиты.

Первые энергии ионизации элементов 12 группы заметно выше, чем у предшествующих им в периоде d-металлов. Это свидетельствует о высоком экранирующем действии до предела сжатой заполненной d-оболочки, степень сжатия которой воз-

Таблица 23.1. Свойства элементов 12 группы и соответствующих простых веществ

Свойство	Zn	Cd	Hg
Порядковый номер	30	48	80
Электронная конфигурация	$[Ar]3d^{10}4s^2$	$[Kr]4d^{10}5s^2$	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2$
Атомный радиус, пм	133	154	157
Первая энергия ионизации, эВ	9,39	8,99	10,44
Вторая энергия ионизации, эВ	17,96	16,91	18,76
Электроотрицательность по Оллреду–Рохову	1,66	1,46	1,44
Степени окисления[a]	2	(1), 2	1, 2, (4)
Температура плавления, °С	419	321	–39
Температура кипения, °С	906	770	357
Плотность, г/см^3	7,13	8,65	13,55
Стандартный электродный потенциал $E°(M^{2+}/M^0)$, В	–0,76	–0,40	+0,84

[a] В скобках указана неустойчивая степень окисления.

[1] Единственный пример — HgF_4, который, по расчетам, устойчивее KrF_2.

растает вниз по группе, достигая апогея на ртути. Наибольшему экранированию подвержена $6s^2$-орбиталь ртути — находящуюся на ней электронную пару называют инертной. В этом причина аномально низкой температуры плавления ртути, а также ее невысокой химической активности. Для ртути, в отличие от остальных металлов этой группы, типично образование линейных кластеров Hg_2^{2+}, Hg_3^{2+} и Hg_4^{2+}, в которых ковалентные связи Hg—Hg формируются при участии *sp*-гибридных орбиталей атомов ртути. Все это существенно отличает ртуть от первых двух элементов группы. Кадмий по свойствам стоит гораздо ближе к цинку. Оба металла имеют высокую химическую активность, в соединениях проявляют степень окисления +2.

В водных растворах для цинка и кадмия характерны КЧ = 4 и 6, причем у кадмия, имеющего больший ионный радиус, октаэдрические комплексы преобладают. Ртуть же, несмотря на еще больший ионный радиус, предпочитает тетраэдрическое окружение. Для этих элементов нередки соединения и с более низкими координационными числами, КЧ = 2 и 3.

Таким образом, элементы 12 группы, формально относящиеся к *d*-металлам, занимают промежуточное положение между переходными металлами и следующими за ними *p*-элементами.

Катионы ртути являются типичными мягкими кислотами и в этом смысле близки соседним по периоду элементам платине, золоту и таллию. Подобно им, ртуть халькофильна, образует устойчивые сульфиды и сульфидные комплексы, а также устойчивые металлоорганические соединения.

Самый важный минерал ртути — киноварь HgS. Имеющая низкую химическую активность, ртуть встречается в природе и в самородном виде. Кадмий и цинк тяготеют не только к сере, но и к кислороду: в природе они находятся в виде сульфидов (сфалерит ZnS, гринокит CdS), оксидов и солей кислородсодержащих кислот силикатов, карбонатов (смитсонит $ZnCO_3$, отавит $CdCO_3$). Первый элемент 12 группы — цинк — по распространенности близок к меди. Кадмий — типичный редкий элемент, часто сопутствующий цинку; его минералы не имеют промышленного значения. Ртуть, напротив, несмотря на свою принадлежность к редким элементам, образует минералы, легко поддающиеся обогащению.

23.2. Простые вещества

23.2.1. Физические свойства

Цинк и кадмий — мягкие легкоплавкие серебристо-белые металлы с голубоватым и синеватым оттенком. Они имеют искаженную гексагональную структуру структурного типа магния. Кадмий мягче цинка и легче возгоняется.

В обычных условиях ртуть — тяжелая летучая диамагнитная жидкость с металлическим цветом и блеском, обладает высоким электрическим сопротивлением. При –39 °С ртуть кристаллизуется, образуя ромбоэдрические кристаллы особой структуры, которую можно представить как результат сжатия кубической плотнейшей упаковки вдоль объемной диагонали. Каждый атом ртути окружен 12 другими, шесть из которых находятся на более близком расстоянии, чем остальные. При низкой температуре и высоком давлении устойчива тетрагональная β-модификация ртути с объемноцентрированной решеткой.

Со многими металлами ртуть образует жидкие и твердые сплавы — амальгамы.

23.2.2. Химические свойства

Как и в предшествующих группах *d*-металлов, химическая активность соответствующих простых веществ убывает с ростом заряда ядра. Цинк при хранении на воздухе тускнеет, покрываясь тонким слоем оксида ZnO. Кадмий и ртуть на воздухе устойчивы и не утрачивают металлического блеска. В реакцию с кислородом с образованием оксидов MO они вступают лишь при 350 °С.

При повышенной температуре цинк и кадмий реагируют с галогенами, серой, фосфором. Ртуть вступает в реакцию с галогенами и серой уже при комнатной температуре, образуя галогениды Hg_2X_2, HgX_2 и сульфид HgS, однако с фосфором ртуть не взаимодействует.

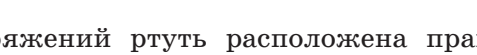
Цинк и кадмий реагируют с кислотами-неокислителями, а цинк — и с перегретым водяным паром:

$$Cd + 2HCl \rightarrow CdCl_2 + H_2\uparrow$$

Все металлы 12 группы переходят в раствор под действием кислот-окислителей:

$$M + 4HNO_3(\text{конц.}) \rightarrow M(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$$

С разбавленной азотной кислотой ртуть, в отличие от цинка и кадмия, может образовывать соли ртути(+1). Для этого ртуть берут в избытке к кислоте:



$$6Hg(\text{изб.}) + 8HNO_3(\text{разб.}) \rightarrow 3Hg_2(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

В ряду напряжений ртуть расположена правее водорода — она не восстанавливает ионы H^+.

В отличие от остальных металлов этой группы цинк растворяется в концентрированном растворе аммиака и в водных растворах щелочей с образованием гидроксокомплексов:

$$Zn + 2NaOH + 2H_2O \rightarrow Na_2[Zn(OH)_4] + H_2\uparrow$$

$$Zn + 4NH_3 + 2H_2O \rightarrow [Zn(NH_3)_4](OH)_2 + H_2\uparrow$$

В ходе протекания этих реакций в растворе создается восстановительная среда за счет выделения водорода. На этом основано восстановление анионов нитрата, нитрита, сульфита:

$$3Zn + NaNO_2 + 5NaOH + 5H_2O \rightarrow 3Na_2[Zn(OH)_4] + NH_3$$

Образование амальгам — сложный физико-химический процесс, в котором растворение одного металла в другом часто дополняется образованием интерметаллидов. Расстояние между атомами ртути в амальгаме заметно больше по сравнению с чистым металлом. Некоторые металлы, такие как свинец, висмут, цинк, не образуют с ртутью химических соединений, поэтому ртуть может быть использована для выращивания кристаллов этих металлов. В отличие от них натрий образует со ртутью соединения Na_5Hg_8, Na_3Hg, $NaHg$, Na_3Hg_2, $NaHg_2$, $Na_{11}Hg_{52}$ и др. В воде амальгама натрия медленно разлагается, выделяя водород из воды. Ее используют в лабораторной практике в качестве восстановителя. Так, с ее помощью нитриты переводят в гипонитриты:

$$NaNO_2 + Hg/Na \rightarrow Na_2N_2O_2 + Hg$$

В насыщенном растворе хлорида аммония амальгама натрия превращается в темно-серую пористую массу, называемую амальгамой аммония. При взаимодействии ионов аммония с поверхностью амальгамы натрия в результате электронного переноса ионы Na^+ переходят в раствор, а в состав амальгамы входят частицы NH_4, которые диффундируют внутрь:

$$Na/Hg + NH_4^+ \rightarrow \{NH_4/Hg\} + Na^+$$

В течение нескольких минут амальгама аммония разлагается и всплывает, выталкиваемая выделяющимися газами:

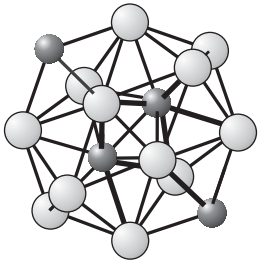
$$\{NH_4/Hg\} \rightarrow NH_3 + {}^1/_2\,H_2 + Hg$$

Ее разложение описывается как реакция первого порядка с константой скорости 0,6 $с^{-1}$. Для пары NH_4^+(водн.)/$\{NH_4/Hg\}$ определен стандартный электродный потенциал, который составляет –1,72 В[1].

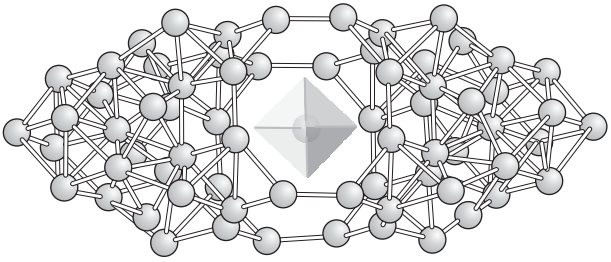
Растворением амальгамы магния в жидком аммиаке получены кристаллы интеркалята $Mg(NH_3)_6Hg_{22}$, в структуре которого октаэдры $[Mg(NH_3)_6]$ находятся в полостях каркаса, образованного атомами ртути (рис. 23.1).

---

[1] *Baranski A.*, *Lu W.* Voltammetric study of ammonium amalgam // J. Electroanal. Chem. 1993, 355, pp. 205–217.



Na_3Hg_2



$Mg(NH_3)_6Hg_{22}$

Рис. 23.1. Строение Na_3Hg_2 и $Mg(NH_3)_6Hg_{22}$

23.2.3. Получение

Основным промышленным источником цинка служат сульфидные полиметаллические руды, содержащие от 1 до 3% цинка в виде сульфида. Обогащенный концентрат подвергают обжигу в печах кипящего слоя:

$$2ZnS + 3O_2 \xrightarrow{700\ ^\circ C} 2ZnO + 2SO_2$$

При гидрометаллургическом способе переработки образующийся огарок переводят в раствор действием серной кислоты, из которого осаждают примеси менее активных металлов добавлением цинковой пыли. Выделяющийся при этом осадок (медно-кадмиевый кек) используют как сырье в производстве кадмия. Цинк выделяют из раствора электролизом.

Пирометаллургия цинка основана на восстановлении огарка углем при температуре выше температуры кипения металла:

$$ZnO + C \xrightarrow{1000\ ^\circ C} Zn + CO$$

Кадмий, содержащийся в исходной руде, переходит в пар при более низкой температуре, а медь остается в печи.

Цинк высокой чистоты получают дополнительной перегонкой в вакууме или зонной плавкой в атмосфере аргона.

Ртуть получают окислительным обжигом киновари в шахтных печах:

$$HgS + O_2 \xrightarrow{600\ ^\circ C} Hg + SO_2$$

23.2.4. Применение

Более 45% производимого цинка используется для оцинковки железа с целью защиты его от коррозии; еще 20% идет на производство латуней. Цинк находит применение в гальванических

элементах и аккумуляторах, в качестве восстановителя — в металлургии золота, серебра, индия, кадмия. Оксид цинка применяют в качестве белого пигмента, а также в качестве наполнителя пластмасс, в медицине, в катализе.

Кадмий и особенно ртуть находят ограниченное применение ввиду их токсичности. Кадмирование стальных изделий, т. е. покрытие их слоем кадмия, обеспечивает большую устойчивость в морской воде. Селенид и сульфид кадмия используют как красные и желтые пигменты. Еще одна область применения кадмия связана с созданием легкоплавких сплавов.

В промышленности ртуть используют при электролизе водных растворов хлорида натрия, а также в амальгамной металлургии — при извлечении галлия, индия, таллия, кадмия.

23.3. Соединения элементов 12 группы в степени окисления +2

Степень окисления +2 важна в химии всех металлов 12 группы. Она соответствует конфигурации $(n-1)d^{10}$. От цинка к кадмию в связи с ростом ионного радиуса усиливается основный характер гидроксида, уменьшается степень гидролиза солей, растет координационное число. Ртуть стоит в этом ряду несколько особняком, нарушая монотонность в изменении свойств.

Оксиды цинка ($t_{пл}$ 1974 °C) и кадмия ($t_{пл}$ 900 °C) — тугоплавкие порошки белого и коричневого цвета, со структурым типом вюрцита и галита соответственно. Они образуются при прокаливании металлов на воздухе, а также при термическом разложении солей. Красный оксид ртути построен из плоских зигзагообразных цепей. Он термически неустойчив и при нагревании выше 400 °C разлагается на ртуть и кислород.

Оксиды элементов 12 группы в воде практически нерастворимы. Белые осадки гидроксидов цинка и кадмия $M(OH)_2$ образуются при действии щелочей на соли этих металлов. Гидроксид ртути(+2) известен только в сильно разбавленных растворах и не может быть получен вследствие дегидратации: из растворов солей ртути в щелочной среде осаждается мелкодисперсная форма оксида HgO желтого цвета. Основность гидроксидов меняется в 12 группе неравномерно; константы основности pK_b $M(OH)_2$ равны 5,1 (Zn), 3,0 (Cd) и 8,1 (Hg). Таким образом, более сильные основные свойства проявляет гидроксид кадмия, а гидроксид ртути — самое слабое основание в этом ряду. Соли ртути(+2) в растворах гидролизованы наиболее сильно. В то же время ртуть, в отличие от других элементов этой группы, не образует гидроксоанионов, т. е. оксид

ртути(+2) в водном растворе не проявляет амфотерности. Он растворяется в кислотах, но не растворяется в щелочах.

Образование гидроксокомплекса сопровождается перераспределением электронной плотности вследствие увеличения координационного числа центрального атома. У ртути этот процесс затруднен в связи с экранирующим действием 5*d*-оболочки, что и приводит к неустойчивости гидроксомеркуратов. Напротив, гидроксид цинка в щелочной среде легко переходит в раствор в виде гидроксоцинкатов $[Zn(OH)_3]^-$ и $[Zn(OH)_4]^{2-}$. Оксид кадмия образует $[Cd(OH)_6]^{4-}$ лишь в очень крепких щелочных растворах. Цинкаты и кадматы (например, Na_2MO_2, $Na_2M_2O_3$), получаемые сплавлением оксидов или карбонатов, содержат тетраэдры $[MO_4]$, объединенные в цепи и сетки. При растворении в воде кадматы гидролизуются до гидроксида, а цинкаты переходят в раствор в виде гидроксокомплексов. Более устойчивы меркураты, например $BaHgO_2$, получаемые твердофазно.

В кислых водных растворах солей цинка и кадмия преобладают бесцветные гексааква-ионы $[M(H_2O)_6]^{2+}$. Отсутствие окраски связано с полностью заполненным *d*-подуровнем и невозможностью *d*–*d*-переходов. Яркая окраска сульфида и селенида кадмия объясняется переносом заряда.

Безводные карбонаты, сульфаты, нитраты термически разлагаются до оксидов.

При действии на растворы солей цинка и кадмия карбонатом натрия выпадают белые осадки основных солей переменного состава, которые со временем кристаллизуются. При замене карбоната натрия на карбонат аммония образуются кристаллические осадки гидроксокарбонатов:

$$5ZnSO_4 + 5(NH_4)_2CO_3 + 3H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow Zn_5(OH)_6(CO_3)_2\downarrow + 5(NH_4)_2SO_4 + 3CO_2$$

В избытке реагента твердая фаза растворяется с образованием аммиачных комплексов. При кипячении комплексы разрушаются, давая осадки карбонатов — среднего карбоната кадмия и основного карбоната цинка. Средний карбонат цинка осаждают раствором гидрокарбоната калия, который предварительно насыщают углекислым газом.

Ацетаты цинка и кадмия $M(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ получают действием уксусной кислоты на карбонаты. Оба вещества хорошо растворимы в воде, спирте, ацетоне. При нагревании они разлагаются, превращаясь в оксоацетаты $M_4O(CH_3COO)_6$, построенные аналогично оксоацетататату бериллия, но в отличие от него легко гидролизующиеся водой:

$$4M(CH_3COO)_2 \rightarrow M_4O(CH_3COO)_6 + (CH_3CO)_2O$$

Легкость гидролиза обусловлена возможностью повышения координационного числа цинка и кадмия до шести.

Оксоацетат цинка летуч и может быть очищен сублимацией, а оксоацетат кадмия при прокаливании разлагается до оксида.

Тетраэдрические фрагменты $[Zn_4O(CO_2)_6]$ входят в структуру каркасных металлоорганических полимеров. Самый известный из них MOF-5 — оксотерефталат цинка (рис. 23.2). Его структуру можно представить как каркас из атомов цинка, окруженных карбоксилатными группировками, соединенными друг с другом через *пара*-фениленовые радикалы. Благодаря наличию упорядоченных пустот в кристаллической решетке, MOF-5 способен обратимо поглощать водород. При атмосферном давлении и 77 К это вещество может удерживать до 1,32 масс. % водорода. При понижении давления и с ростом температуры растворимость водорода в каркасных полимерах заметно уменьшается.

Подобно другим *d*-элементам, цинк и кадмий образуют устойчивые комплексы. Благодаря меньшему атомную радиусу и большей ковалентности комплексы цинка более устойчивы, чем аналогичные соединения кадмия. Все они обладают высокой лабильностью, подобно комплексам *p*-металлов.

Осадки гидроксидов цинка и кадмия легко переходят в раствор при действии цианида калия или аммиака:

$$Zn(OH)_2 + 4NH_3 \rightarrow [Zn(NH_3)_4](OH)_2$$

$$Cd(OH)_2 + 6NH_3 \rightarrow [Cd(NH_3)_6](OH)_2$$

Однако аммиачный комплекс кадмия в отличие от цинкового легко разрушается при кипячении раствора или при разбавлении водой.

При высоких концентрациях галогенид-ионов в растворах галогенидов цинка и кадмия преобладают анионные комплексы,

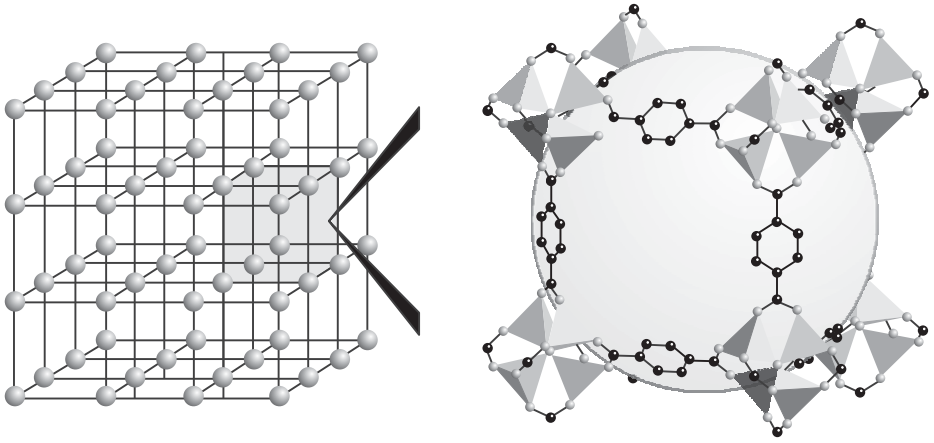


Рис. 23.2. Строение каркасного координационного полимера на основе оксоацетата цинка

например $[ZnCl_3(H_2O)]^-$, $[Zn_2Br_6]^{2-}$, $[CdCl_6]^{4-}$, $[CdBr_4]^{2-}$. Образование этих комплексов уменьшает электродный потенциал пары $E(M^{2+}/M^0)$, тем самым способствуя более энергичному взаимодействию металла с кислотой.

Белый сульфид цинка ZnS существует в виде двух полиморфных модификаций: сфалерита и вюрцита. Они представляют собой двухслойные плотнейшие шаровые упаковки сульфид-ионов с тетраэдрическими пустотами, в которых находятся катионы цинка. Сфалерит имеет кубическую решетку, а вюрцит — его гексагональный аналог. Оба вещества легко переходят в раствор при подкислении, а также в присутствии щелочей. Сульфиду кадмия CdS также свойствен полиморфизм, но в отличие от сульфида цинка (ПР $= 2{,}5 \cdot 10^{-22}$) он более устойчив (ПР $= 6{,}5 \cdot 10^{-28}$) и переходит в раствор лишь под действием концентрированной соляной кислоты или кислот-окислителей.

Соли ртути(+2), подобно соединениям цинка и кадмия, бесцветны, но в отличие от них сильно гидролизованы в водных растворах. С целью подавления гидролиза и избежания образования осадков основных солей растворы предварительно подкисляют. При нагревании все соли кислородных кислот разлагаются до оксида, а выше 400 °C — и до металла.

В сильнокислой среде преобладают ионы $[Hg(H_2O)_6]^{2+}$, при подщелачивании усиливается гидролиз, завершающийся образованием желтого осадка оксида HgO. Средние соли слабых кислот — угольной, кремниевой и сернистой — малоустойчивы или вообще неизвестны. Ртуть испытывает высокое сродство к галогенам, начиная с хлора, а также к сере, фосфору, углероду. Среди галогенидов ртути наименее устойчив фторид, который необратимо разлагается водой:

$$HgF_2 + H_2O \rightarrow HgO + 2HF$$

Хлорид ртути(+2) $HgCl_2$ называют сулемой. Это вещество состоит из линейных молекул, которые в водном растворе лишь в незначительной степени диссоциируют. Аналогично построен бромид. Гидролиз этих солей протекает при кипячении и приводит к белым осадкам оксогалогенидов:

$$3HgCl_2 + 2H_2O \rightarrow Hg_3O_2Cl_2 + 4HCl$$

Иодид ртути(+2) HgI_2 выпадает в виде красного осадка в присутствии иодид-ионов. В избытке реагента переходит в раствор в виде желтого тетраиодомеркурата $[HgI_4]^{2-}$, ионы которого имеют тетраэдрическую геометрию.

При пропускании ацетилена через щелочной раствор тетраиодомеркурата образуется белый взрывчатый осадок ацетиленида $3HgC_2 \cdot H_2O$. Факт его образования свидетельствует о легкости

депротонирования «мягкого» углерод-донорного лиганда. Это является следствием активации связи C—H под влиянием заполненных 5*d*-орбиталей ртути. Аналогичные процессы приводят и к легкости депротонирования координированного аммиака.

При добавлении к раствору сулемы водного аммиака в осадок выпадает белый хлорид амидортути(+2), известный как неплавкий белый преципитат:

$$HgCl_2 + 2NH_3 \rightarrow HgNH_2Cl\downarrow + NH_4Cl$$

Его образование можно рассматривать как следствие аммонолиза — процесса, аналогичного гидролизу. Для подавления аммонолиза требуется подкисление — введение ионов аммония. Так, при проведении реакции между раствором сулемы и аммиаком в насыщенном растворе хлорида аммония образуется белый осадок аммиаката — плавкий белый преципитат:

$$HgCl_2 + 2NH_3 \xrightarrow{NH_4^+} [Hg(NH_3)_2]Cl_2\downarrow$$

Неплавкий белый преципитат при нагревании разлагается еще до начала плавления:

$$6HgNH_2Cl \rightarrow 3Hg_2Cl_2 + 4NH_3 + N_2$$

Под действием солей аммония он превращается в плавкий белый преципитат. В присутствии основания, в роли которого выступает оксид ртути(+2), аммонолиз протекает глубже и приводит к имидному производному:

$$HgCl_2 + 2NH_3 + HgO \rightarrow Hg_2NHCl_2\downarrow + NH_3 + H_2O$$

Конечным продуктом аммонолиза является основание Миллона, желтые кристаллы которого образуются при растворении оксида ртути в водном растворе аммиака:

$$2HgO + NH_3 + 2H_2O \rightarrow [Hg_2N](OH) \cdot 2H_2O$$

Гидроксид в основании Миллона может быть замещен на различные анионы. Образование бурого осадка иодида основания Миллона при взаимодействии раствора тетраиодомеркурата(+2) калия (реактива Несслера) с аммиаком в щелочной среде служит качественной реакцией на аммиак и ионы аммония:

$$K_2[HgI_4] + 3KOH + NH_3 \rightarrow [Hg_2N]I \cdot H_2O\downarrow + 7KI + 2H_2O$$

Плавкий белый преципитат состоит из линейных катионов $[H_3N—Hg—NH_3]^{2+}$ и хлорид-ионов, в то время как амидный комплекс $HgNH_2Cl$ построен из анионов Cl^- и положительно заряженных зигзагообразных цепей ...NH_2—Hg—NH_2—Hg..., параллельных друг другу. Строение имидного комплекса точно неизвестно, но аналогичный бромид Hg_2NHBr_2 состоит из слоев $[Hg_3(NH)_2]_n^{2n+}$, слоев $[HgBr_3]^-$ и анионов Br^-. Основание Миллона

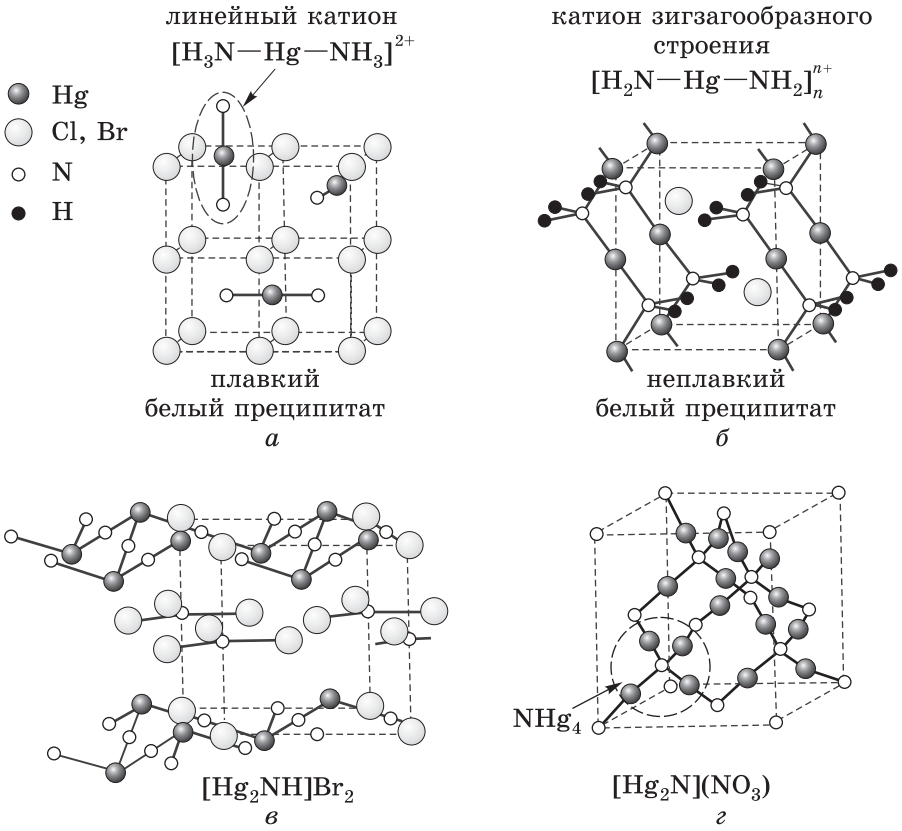


Рис. 23.3. Амино- (*а*), амидо- (*б*) и имидные (*в*, *г*) производные ртути

и его соли построены из тетраэдров $[NHg_4]$, объединенных общими вершинами в единый трехмерный каркас, в пустотах которого расположены анионы. Таким образом последовательное депротонирование координированного аммиака приводит к усложнению кристаллической структуры — от островной к цепочечной, слоистой и, наконец, каркасной (рис. 23.3).

Катион ртути(+2) — хороший электрофил, легко образующий σ- и π-связи с атомами углерода. Известно большое число ртутьорганических соединений, содержащих линейные фрагменты C—Hg—C или C—Hg—X, где X — атом галогена. Примером служит диэтилртуть $Hg(Et)_2$ — тяжелая ядовитая жидкость, устойчивая на воздухе и в воде. При действии концентрированной соляной кислоты $Hg(Et)_2$ превращается в EtHgCl.

Сульфид ртути HgS существует в виде двух полиморфных модификаций. При пропускании в раствор соли ртути сероводорода осаждается черный порошок сульфида со структурой сфалерита. Другую модификацию — киноварь — получают сплавлением

ртути с серой в присутствии хлорида аммония. Она построена из спиралевидных зигзагообразных цепей ...—Hg—S—Hg—S—... . Киноварь имеет низкое произведение растворимости и переходит в раствор только под действием царской водки или крепких растворов сульфидов:

$$3HgS + 8HNO_3 + 12HCl \rightarrow 3H_2[HgCl_4] + 8NO + 3H_2SO_4 + 4H_2O$$

$$HgS + K_2S \rightarrow K_2[HgS_2]$$

Соединения ртути(+2) проявляют окислительные свойства и под действием восстановителей превращаются в соли ртути(+1) или металлическую ртуть:

$$HgSO_4 + 2FeSO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + Hg$$

$$2HgCl_2 + SnCl_2 + 2HCl \rightarrow H_2[SnCl_6] + Hg_2Cl_2$$

$$Hg(NO_3)_2 + Hg \rightarrow Hg_2(NO_3)_2$$

23.4. Соединения элементов 12 группы в степени окисления +1

Устойчивость степени окисления +1 возрастает вниз по группе. Для цинка и кадмия степень окисления +1 не характерна, хотя такие соединения известны. При взаимодействии хлорида кадмия с расплавленным металлом в присутствии безводного хлорида алюминия образуется комплексная соль, содержащая ион Cd_2^{2+}:

$$CdCl_2 + Cd + 2AlCl_3 \xrightarrow{600\ ^\circ C} Cd_2[AlCl_4]_2$$

В водном растворе вещество неустойчиво и диспропорционирует.

Соединения ртути(+1) также содержат диядерные катионы Hg_2^{2+} с одинарной связью металл—металл. Образование этой связи обусловлено высокой устойчивостью $6s^2$-электронной пары в атоме ртути, который стремится при окислении сохранить ее хотя бы в виде ковалентной связи, одновременно принадлежащей обоим атомам (рис. 23.4). Расстояние между атомами ртути в кластере даже меньше, чем в металле.

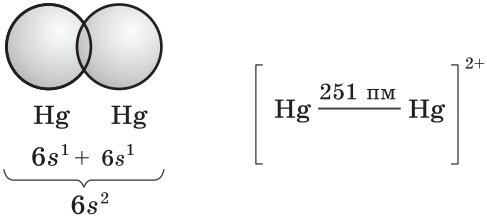
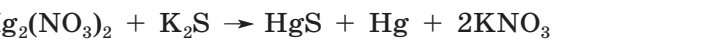
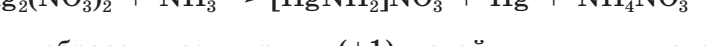


Рис. 23.4. Образование кластера Hg_2^{2+}

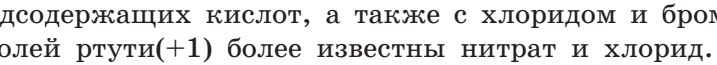
Кластерный катион Hg_2^{2+} не содержит неспаренных электронов, поэтому все соединения, в состав которых он входит, диамагнитные, несмотря на электронную конфигурацию Hg^{+1} $5d^{10}6s^1$. При стандартных условиях ион диртути(+1) устойчив к диспропорционированию, однако в присутствии анионов, связывающих Hg^{2+} в комплексы или малорастворимые соединения, равновесие диспропорционирования смещается вправо. Это происходит при действии на соли ртути(+1) ионов OH^-, S^{2-}, CN^-, SCN^-, F^-, I^-, молекул аммиака, аминов. Например:



$$Hg_2(NO_3)_2 + 2NaOH \rightarrow Hg\downarrow + HgO\downarrow + 2NaNO_3 + H_2O$$



$$Hg_2Cl_2 + 4KI(\text{изб.}) \rightarrow Hg\downarrow + K_2[HgI_4] + 2KCl$$



$$Hg_2(NO_3)_2 + K_2S \rightarrow HgS + Hg + 2KNO_3$$

$$Hg_2(NO_3)_2 + NH_3 \rightarrow [HgNH_2]NO_3 + Hg + NH_4NO_3$$

Таким образом, соли ртути(+1) устойчивы лишь с анионами кислородсодержащих кислот, а также с хлоридом и бромидом.

Из солей ртути(+1) более известны нитрат и хлорид. Нитрат ртути(+1) $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ образует бесцветные моноклинные кристаллы, из-за гидролиза имеющие слабый запах азотной кислоты. Они содержат в своем составе ионы $[H_2O—Hg—Hg—OH_2]^{2+}$ линейной геометрии, которые при растворении в воде мгновенно превращаются в желтый осадок гидроксосоли:

$$2Hg_2(NO_3)_2 + H_2O \rightarrow Hg_4(OH)(NO_3)_3 + HNO_3$$

Во избежание гидролиза соль растворяют в разбавленной азотной кислоте.

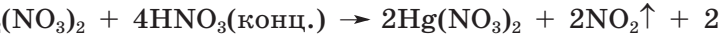
Хлорид ртути(+1) Hg_2Cl_2, или каломель, — белый кристаллический порошок без вкуса и запаха, нерастворимый в воде и спирте. Подобно другим галогенидам ртути Hg_2X_2 каломель состоит из линейных диядерных молекул со связью Hg—Hg. Атомы галогена соседних молекул дополняют координационную сферу ртути до сильно искаженного октаэдра. Каломель получают восстановлением сулемы ртутью или сернистым газом:

$$HgCl_2 + Hg \rightarrow Hg_2Cl_2\downarrow$$

$$2HgCl_2 + SO_2 + 2H_2O \rightarrow Hg_2Cl_2\downarrow + H_2SO_4 + 2HCl$$

Ртуть(+1) образует комплексы лишь с азот-донорными лигандами низкой основности, такими как дипиридил, пиридин. Аммиак, амины, иодид- и фторид-ионы вызывают диспропорционирование.

Соединения ртути(+1) могут быть окислены до ртути(+2):



$$Hg_2(NO_3)_2 + 4HNO_3(\text{конц.}) \rightarrow 2Hg(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$$

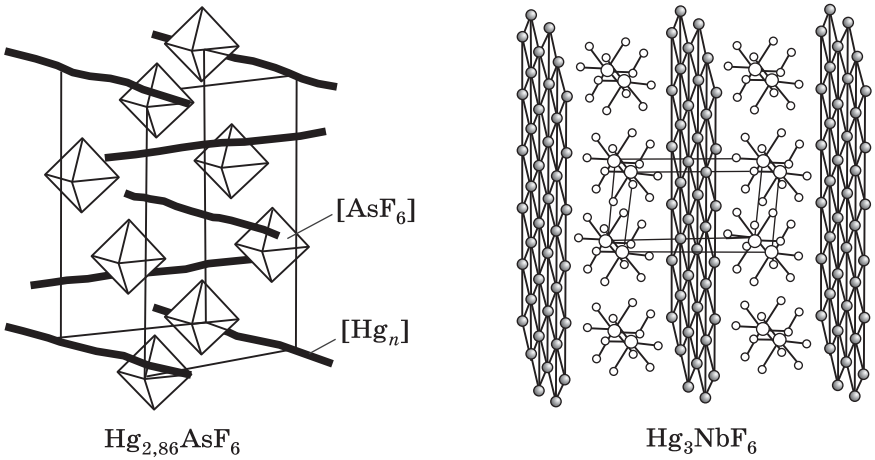


Рис. 23.5. Кластерные соединения ртути

Раствор нитрата ртути(+1) медленно окисляется даже кислородом воздуха, поэтому во избежание окисления его хранят над слоем ртути.

Восстановители, такие как хлорид олова(+2), или более активные, чем ртуть, металлы, например медь, выделяют из солей Hg_2^{2+} свободную ртуть.

При растворении ртути в сильнокислых неводных растворителях в присутствии ряда анионов образуются линейные катионы Hg_n^{2+} из связанных между собой атомов ртути, находящихся в дробных степенях окисления. По мере увеличения n свойства таких веществ приближаются к металлическим, причем с ростом заряда расстояния Hg—Hg увеличиваются. Так, при взаимодействии с раствором высшего фторида мышьяка в жидком диоксиде серы ртуть превращается в золотистую кристаллическую массу состава $Hg_{2,86}AsF_6$. В этом соединении содержатся бесконечные цепочки из атомов ртути, представляющие собой гигантские поликатионы, расположенные между октаэдрами гексафтороарсената. В серебристых кристаллах Hg_3NbF_6 атомы ртути объединены в гексагональные слои (рис. 23.5).

24. РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

В третью группу Периодической системы наряду со скандием Sc, иттрием Y, лантаном La и актинием Ac входят два семейства *f*-элементов — лантаноиды (элементы с порядковыми номерами 58–71, следующие за лантаном) и актиноиды (14 элементов с номерами 90–103, расположенные за актинием). Элемент лантан генетически связан с семейством 4*f*-элементов, следующих за ним и называемых лантаноидами. Тяготеет к лантонидам и иттрий, ионный радиус которого совпадает с радиусами *f*-элементов второй половины 4*f*-ряда. Таким образом, скандий, иттрий, лантан и 14 лантаноидов сходны по свойствам, в природе встречаются вместе в одних и тех же минералах, а разделение их представляет собой серьезную проблему. Все эти 17 элементов принято называть *редкоземельными* (РЗЭ). Это название утверждено ИЮПАК.

24.1. Общая характеристика третьей группы

Скандий, иттрий и лантан относят к *d*-элементам, у них только начинается заполнение *d*-подуровня (табл. 24.1). Как электронные аналоги с электронной конфигурацией $(n-1)d^1ns^2$ все *d*-элементы третьей группы имеют много общего в химических свойствах. Наиболее устойчивая для них высшая степень окисления +3, соответствующая электронной конфигурации ближайшего инертного газа с восьмиэлектронной оболочкой. Это объясняет монотонное увеличение атомных и ионных радиусов, постепенное уменьшение третьего потенциала ионизации, а также последовательное изменение кислотно-основных свойств в ряду Al–Sc–Y–La, куда включен и алюминий Al — *p*-элемент 13 группы. Химия алюминия и скандия в степени окисления +3 имеет много общего. Напротив, низшие галогениды элементов третьей группы представляют собой кластеры, подобные соединениям *d*-элементов начала ряда. В этом смысле скандий и его аналоги проявляют себя как типичные *d*-металлы. Наличие вакантного *d*-подуровня значительно облегчает образование комплексных соединений по сравнению с алюминием. Устойчивость комплексных соединений постепенно уменьшается вниз по группе.

Жесткая электронная оболочка ионов M^{3+} обуславливает высокую долю ионности связи, которая последовательно возрастает вниз по группе. Наиболее ионная связь реализуется в оксидах M_2O_3 и фторидах MX_3. Они представляют собой твердые тугоплавкие вещества, нерастворимые в воде.

Большой радиус атома определяет высокие координационные числа. В соединениях скандия преобладает КЧ = 6, которое типично для металлов 3*d*-ряда. Следующие за ним элементы груп-

Таблица 24.1. Свойства элементов третьей группы и соответствующих простых веществ

Свойство	Sc	Y	La	Ac
Порядковый номер	21	39	57	89
Электронная конфигурация	$3d^14s^2$	$4d^15s^2$	$5d^16s^2$	$6d^17s^2$
Атомный радиус, пм	164	181	187	203
Первая энергия ионизации, эВ	6,54	6,38	5,58	5,17
Вторая энергия ионизации, эВ	12,80	12,24	11,06	12,13
Третья энергия ионизации, эВ	24,74	20,52	19,18	19,70
Электроотрицательность по Оллреду–Рохову	1,20	1,11	1,08	1,00
Степень окисления	3	3	3	3
Температура плавления, °C	1541	1528	920	1047
Стандартный электродный потенциал $E°(M^{3+}/M^0)$, В	–2,03	–2,37	–2,38	–2,13

пы имеют более высокие координационные числа — 7, 8, 9. Примером служит оксалатный комплекс $((CH_3)_2NH)[Y(C_2O_4)_2(H_2O)]$, полученный гидротермальным синтезом. Он представляет собой координационный полимер, образованный тетрадентатными оксалатными группами, связывающими атомы иттрия в каркас. Координационное число иттрия в этом соединении равно 9, а координационный полиэдр — трехшапочная тригональная призма.

Скандий — типичный рассеянный элемент. Несмотря на сравнительно высокое содержание в земной коре (его в 120 раз больше, чем ртути), он преимущественно встречается в силикатах и фосфатах, где сопутствует другим редкоземельным элементам, а также цирконию и гафнию. Силикат скандия $Sc_2Si_2O_7$ (минерал тортвейтит) в природе крайне редок.

Иттрий и лантан встречаются в природе вместе с лантаноидами. Актиний радиоактивен. Это один из наименее распространенных в природе элементов. Он сопутствует урановым рудам.

24.2. Простые вещества и соединения элементов третьей группы

В чистом виде скандий — легкий, мягкий серебристый металл с характерным желтым отливом, легко поддающийся механической обработке. Иттрий, лантан и актиний — мягкие металлы

светло-серого цвета, на воздухе постепенно покрывающиеся оксидной пленкой. Особенно быстро окисляются лантан и актиний; их, подобно щелочноземельным металлам, хранят в масле. Радиоактивный актиний светится в темноте характерным голубым светом.

У каждого металла третьей группы несколько полиморфных модификаций. При стандартных условиях скандий, иттрий и лантан образуют гексагональную плотнейшую упаковку, актиний — кубическую.

Металлы третьей группы, как и алюминий, обладают высокой химической активностью, которая последовательно возрастает к актинию. Реакции с кислородом, галогенами, серой приводят к соединениям в степени окисления +3. Многие нитриды и фосфиды металлов третьей группы (ScN, LaP) имеют структуру галита. Скандий устойчив в воде и медленно переходит в раствор под действием кислот. Он медленно растворяется в концентрированных щелочах с выделением водорода и образованием скандиатов:

$$2Sc + 6NaOH + 6H_2O \rightarrow 2Na_3[Sc(OH)_6] + 3H_2\uparrow$$

Иттрий легко окисляется кислородом воздуха в кипящей воде и быстро растворяется в кислотах, другие металлы вытесняют водород из воды уже при комнатной температуре:

$$2La + 6H_2O \rightarrow 2La(OH)_3 + 3H_2\uparrow$$

Скандий выделяют из отходов производств титана, циркония, алюминия, вольфрама, олова, урана. После многоступенчатой переработки скандий осаждают из раствора оксалатом, который содержит примеси других металлов. Для дальнейшей очистки осадок растворяют в кислоте и вновь осаждают скандий в виде фторида:

$$Sc_2(C_2O_4)_3 + 6HCl + 6NaF \rightarrow 2ScF_3\downarrow + 6NaCl + 3H_2C_2O_4$$

Металл выделяют металлотермически в инертной атмосфере:

$$2ScF_3 + 3Ca \rightarrow 3CaF_2 + 2Sc$$

Мировое производство скандия оценивают в 50 кг в год, отсюда и высокая цена на металл: скандий дороже золота. Скандий вводят в магниевые и алюминиевые сплавы в качестве легирующей добавки. Содержащие его смешанные оксиды (гранаты) нашли применение в лазерной технике.

Оксид скандия(+3) — белый тугоплавкий порошок ($t_{пл}$ 2485 °C), практически не растворяется в воде, но взаимодействует с концентрированными растворами кислот и расплавами щелочей. В результате реакции с кислотами образуются соли, кристаллизующиеся из водных растворов в виде гидратов. В водных растворах ионы Sc^{3+}, подобно ионам алюминия, галлия и переходных металлов 3*d*-ряда, присутствуют в форме гексааква-катионов $[Sc(H_2O)_6]^{3+}$. Благодаря меньшему радиусу и более высокой плотности заряда ионы скандия гидролизованы в большей степени,

чем ионы РЗЭ.Этим объясняется тот факт, что из растворов часто кристаллизуются основные соли скандия.

При действии на соли скандия щелочей или аммиака выпадает белый аморфный студенистый осадок амфотерного гидроксида $Sc(OH)_3$ ($pK_a = 9{,}6$; $pK_b = 7{,}6$) при кипячении кристаллизующийся. Гидроксид скандия растворяется в щелочах с образованием гидроксоскандиатов, например $K_3[Sc(OH)_6]$. Сплавление оксида скандия с щелочами приводит к скандиатам, например $NaScO_2$, $CaSc_2O_4$. При нагревании $Sc(OH)_3$ переходит в оксогидроксид ScOOH, подобно аналогичному соединению алюминия, существующему в виде двух форм (α- и β-), а затем в оксид Sc_2O_3.

Гидроксиды иттрия, лантана и актиния — белые порошки, не растворимые в воде. В отличие от гидроксида скандия, они не проявляют амфотерности. Сила гидроксидов последовательно увеличивается вниз по группе ($pK_b(La(OH)_3) = 3{,}3$), возрастает и pH их осаждения из растворов солей: $Sc(OH)_3$ — pH 4,9, $Y(OH)_3$ — pH 6,8, $La(OH)_3$ — pH 7,4, $Ac(OH)_3$ — pH ~8.

Химия скандия(+3) во многом напоминает химию алюминия — это проявляется в растворимостях солей, склонности к гидролизу, способам получения безводных галогенидов. Однако, в отличие от алюминия, скандий образует более устойчивые комплексы, преимущественно с кислород-донорными лигандами. Так, при действии на раствор соли скандия карбонатом натрия образующийся объемистый белый осадок основного карбоната в избытке реагента переходит в раствор в виде комплексных ионов, в которых атом металла окружен четырьмя бидентатными карбонатными группами:

$$2ScCl_3 + 3Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow 2Sc(OH)CO_3 + CO_2 + 6NaCl$$

$$Sc(OH)CO_3 + 3Na_2CO_3 \rightarrow Na_5[Sc(CO_3)_4] + NaOH$$

В карбонатном комплексе у скандия КЧ = 8, что для алюминия в водных растворах невозможно. Как комплексообразователь скандий(+3), благодаря меньшему радиусу, превосходит другие редкоземельные элементы. Способность к комплексообразованию уменьшается вниз по группе.

Соли иттрия и лантана бесцветны и по свойствам близки к солям лантаноидов. Соли сильных кислородных кислот и галогениды (за исключением фторидов) хорошо растворимы в воде, а фториды, фосфаты, карбонаты образуют осадки.

При восстановлении галогенидов элементов третьей группы образуются соединения кластерного строения. Монохлориды MCl имеют слоистую структуру; известны также M_2Cl_3, M_2Br_3, состоящие из цепей октаэдров M_6X_8, соединенных общими ребрами. Все эти вещества разлагают воду, выделяя водород.

24.3. Общая характеристика лантаноидов

В атомах *f*-элементов происходит заполнение электронами *f*-подуровня. Так, 4*f*-подуровень заполняется у 14 элементов, следующих за лантаном (Ce–Lu). Их называют 4*f*-элементами или лантаноидами (Ln). Как и *d*-элементы 3–12 групп, лантаноиды относят к переходным металлам. В англоязычной литературе принят термин «внутренние» (inner) переходные элементы, означающий, что валентный электрон находится на *f*-орбитали предпредвнешнего слоя. Особенность строения атомов *f*-элементов заключается в том, что в соединениях, в которых они находятся в положительной степени окисления, *d*-электроны отсутствуют и практически не влияют на их химию. Именно поэтому свойства этих соединений значительно отличаются от свойств типичных переходных металлов. Лишь у церия, первого в семействе лантаноидов, 5*d*-орбитали, близкие по энергии к 4*f*-подуровню, принимают заметное участие в образовании связей. Это сближает химию церия и *d*-переходных металлов.

При разработке методов разделения редкоземельных элементов было замечено, что легкие лантаноиды по свойствам тяготеют к лантану, а тяжелые — к иттрию. Поэтому лантан и первые шесть лантаноидов (Ce–Eu) в литературе нередко объединяют в *цериевую подгруппу*, а иттрий и «тяжелые» лантаноиды (Gd–Lu) — в *иттриевую подгруппу*. Таким образом, иттрий ближе по свойствам к элементам, стоящим во второй половине редкоземельного ряда. Однако различия между свойствами элементов иттриевой и цериевой подгрупп не столь существенны. Все лантаноиды можно охарактеризовать как в одно семейство из 14 элементов с близкими свойствами.

У церия — первого в ряду лантаноидов — атом в невозбужденном состоянии еще сохраняет один *d*-электрон, а, начиная с празеодима, 5*d*-подуровень остается вакантным, причем число *f*-электронов у элементов цериевой подгруппы возрастает от 1 (у Ce) до 7 (у Eu). Повышенная устойчивость наполовину заполненного подуровня приводит к тому, что в атоме гадолиния Gd, следующего за европием Eu, сохранена f^7-конфигурация и электрон поступает на 5*d*-подуровень, как у церия. Начиная с тербия Tb, 5*d*-подуровень вновь вакантный, а число *f*-электронов последовательно возрастает от 9 (у Tb) до 14 (у Yb). В атоме лютеция Lu, последнего в семействе лантаноидов, на 5*d*-подуровень поступает один электрон. Строго говоря, гадолиний Gd и лютеций Lu по электронному строению атомов в невозбужденном состоянии уже не *f*-элементы.

Таким образом, вторая половина (Tb–Lu) семейства лантаноидов как бы повторяет очередность заполнения электронами *f*-подуровня первую (Ce–Gd).

Для всех без исключения лантаноидов наиболее устойчива степень окисления +3, реализуемая путем перехода одного f-электрона на d-подуровень с последующей потерей трех электронов (d^1s^2). Остальные f-электроны закрыты «экраном» внешнего и предвнешнего слоя и поэтому слабо влияют на химические свойства, обуславливая химическое сходство этих элементов.

Некоторые лантаноиды проявляют степени окисления, отличные от +3. Степень окисления +4 характерна для элементов, которые с потерей четвертого электрона приобретают устойчивую электронную конфигурацию (f^0, f^7, f^{14}) или близкую к ней. Это церий (Ce^{+4}, f^0) и тербий (Tb^{+4}, f^7), реже — празеодим (Pr^{+4}, f^1), диспрозий (Dy^{+4}, f^8), гольмий (Ho^{+4}, f^9). В химии церия степень окисления +4 играет важную роль. Степень окисления +2 особенно устойчива у европия (Eu^{+2}, f^7), самария (Sm^{2+}, f^6) и иттербия (Yb^{+2}, f^{14}), хотя известна и для некоторых других лантаноидов.

Эффект орбитального сжатия вызывает постепенное уменьшение атомных и ионных радиусов в ряду лантаноидов на 21 пм (табл. 24.2). Он приводит к тому, что атомы 5d-переходных элементов четвертой (гафний Hf) и пятой (тантал Ta) групп, следующих в периоде за лантаноидами, имеют почти такие же радиусы, как цирконий Zr и ниобий Nb, а в химии тяжелых 4d- и 5d-металлов много общего. Другое следствие f-сжатия — близость ионных радиусов иттрия Y^{3+} и тяжелых f-элементов диспрозия Dy^{3+}, гольмия Ho^{3+} и эрбия Er^{3+}.

Устойчивость электронной оболочки повышается с ее заполнением электронами. С этим связана общая тенденция увеличения первого потенциала ионизации в ряду 4f-элементов. Однако такое изменение не монотонно — максимумы соответствуют вакантному (f^0), наполовину заполненному (f^7) и завершенному (f^{14}) 4f-подуровням, для которых характерна повышенная устойчивость. Сходным образом изменяются вторая I_2 и третья I_3 энергии ионизации.

Доля участия 4f-орбиталей в химической связи максимальна у элементов начала ряда и резко уменьшается от неодима Nd ($Z = 60$) к прометию Pm ($Z = 61$). Так, уже в атоме гадолиния Gd 4f-орбитали внутренние. Таким образом, лишь у церия Ce и в некоторой степени у празеодима Pr f-орбитали влияют на химические свойства, участвуют в образовании связи. Именно поэтому в химии церия важную роль играют окислительно-восстановительные превращения с участием соединений этого элемента в степенях окисления +3 и +4. Это сближает церий с d-металлами и сильно отличает его от других лантаноидов. В степенях окисления +3 и +2 лантаноиды образуют соединения с преимуществен-

Таблица 24.2. Свойства лантана и лантаноидов

Порядковый номер	Название элемента	Символ элемента	Электронная конфигурация	Температура плавления металла, °C	Металлический радиус, пм	Ионный радиус M^{3+}, пм	Электродный потенциал $E°(M^{3+}/M)$, В	Окраска, Ln^{3+}
57	Лантан	La	$5d^1 6s^2$	920	187	106	–2,52	Бесцветный
58	Церий	Ce	$4f^1 5d^1 6s^2$	804	183	103	–2,48	Бесцветный
59	Празеодим	Pr	$4f^3 6s^2$	932	182	101	–2,46	Зеленый
60	Неодим	Nd	$4f^4 6s^2$	1016	181	100	–2,43	Фиолетовый**
61	Прометий	Pm	$4f^5 6s^2$	1170	—	98	–2,42	Желтый
62	Самарий	Sm	$4f^6 6s^2$	1072	179	96	–2,41	Желтый
63	Европий	Eu	$4f^7 6s^2$	826	204	95	–2,41	Бледно-розовый*
64	Гадолиний	Gd	$4f^7 5d^1 6s^2$	1312	180	94	–2,40	Бесцветный
65	Тербий	Tb	$4f^9 6s^2$	1357	178	92	–2,39	Бледно-розовый*
66	Диспрозий	Dy	$4f^{10} 6s^2$	1409	177	91	–2,35	Желтый
67	Гольмий	Ho	$4f^{11} 6s^2$	1470	176	89	–2,32	Желтый**
68	Эрбий	Er	$4f^{12} 6s^2$	1520	175	88	–2,30	Розовый
69	Тулий	Tm	$4f^{13} 6s^2$	1545	174	87	–2,28	Бледно-зеленый
70	Иттербий	Yb	$4f^{14} 6s^2$	824	194	86	–2,27	Бесцветный
71	Лютеций	Lu	$4f^{14} 5d^1 6s^2$	1660	174	85	–2,26	Бесцветный

* В растворе окраска практически незаметна.

** Окраска сильно зависит от освещения: неодим (синий/фиолетовый), гольмий (желтый/розовый).

но ионным типом связи, как в соединениях щелочноземельных элементов.

Атомам лантаноидов свойственны высокие координационные числа — как правило, КЧ = 7–12. Им соответствуют сложные координационные полиэдры: октаэдр с центрированной гранью (КЧ = 7), двухшапочная тригональная призма, архимедова антипризма, куб, додекаэдр (КЧ = 8), трехшапочная тригональная призма (КЧ = 9), икосаэдр (КЧ = 12).

Лантаноиды, как и лантан, относят к редким элементам, т. е. мало распространенным в природе. Вместе с тем атомов церия, самого распространенного лантаноида, в природе в 5 раз больше, чем атомов свинца, а число атомов тулия, самого редкого из РЗЭ, на Земле больше, чем атомов иода. Единственное исключение — прометий, который не образует стабильных изотопов; у самого долгоживущего изотопа ^{145}Pm период полураспада $T_{1/2} = 26$ лет. В природе этот элемент присутствует в урановых рудах в следовых количествах как продукт распада урана-238.

24.4. Простые вещества лантаноиды

24.4.1. Физические свойства

Редкоземельные элементы — тугоплавкие металлы серебристо-белого цвета ($t_{пл}$ 800–1600 °C); празеодим и неодим имеют желтоватый оттенок. При комнатной температуре у многих лантаноидов гексагональная плотнейшая упаковка. Изменение металлических радиусов в ряду 4*f*-элементов (рис. 24.1) следует общей тенденции к уменьшению атомного радиуса от лантана к лютецию. Однако в двух случаях монотонная зависимость нарушается — на европии и иттербии наблюдаются отчетливые максимумы. Это обусловлено высокой устойчивостью электронных конфигураций и высоким потенциалом ионизации: атомы этих элементов прочнее удерживают валентные электроны, а следовательно, в меньшей степени предоставляют их в общее пользование (отдают в зону проводимости). Как следствие, металлическая связь в европии и иттербии менее прочная, атомы удалены друг от друга на большое расстояние. Поэтому в этих металлах по сравнению с другими 4*f*-элементами ниже энергия кристаллической решетки, у них меньше плотность и ниже температуры плавления и кипения.

Большинство лантаноидов (за исключением иттербия и лютеция, имеющих заполненный *f*-подуровень) при комнатной температуре являются парамагнетиками. Для некоторых элементов иттриевой подгруппы (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm) при понижении

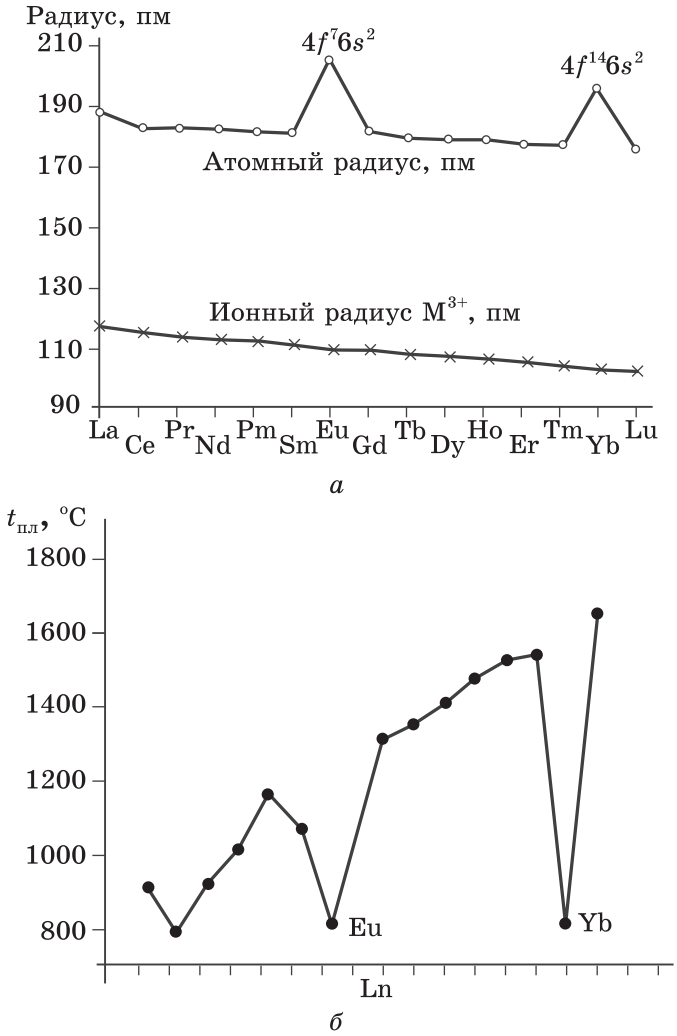
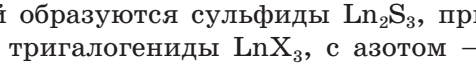


Рис. 24.1. Изменение атомных и ионных радиусов (*а*), а также температур плавления (*б*) в ряду лантоноидов

температуры происходит переход в ферромагнитное состояние. Так, гадолиний становится ферромагнетиком при 20 °C (фактически уже при комнатной температуре). Наиболее сильно ферромагнитные свойства выражены у твердых растворов и интерметаллидов, в которых присутствует другой ферромагнитный металл. Пример такого соединения — $SmCo_5$. На основе этого и подобных сплавов в настоящее время изготовлены мощные постоянные магниты. Интерметаллиды на основе РЗЭ, например $LaNi_5$, способны поглощать значительное количество водорода, благодаря чему эти вещества находят применение в никель-металлгидридных аккумуляторах. При зарядке аккумулятора

происходит окисление никеля(+2), образующийся при этом водород аккумулируется интерметаллидом. При разрядке аккумулятора самопроизвольно протекает обратный процесс:

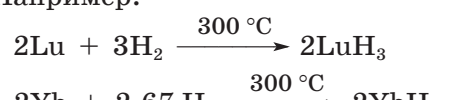


$$LaNi_5 + 6Ni(OH)_2 \rightarrow LaNi_5H_6 + 6NiOOH$$

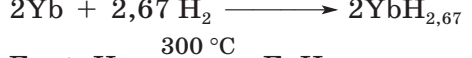
24.4.2. Химические свойства

В форме простых веществ редкоземельные элементы легко вступают в химические реакции. Согласно значениям окислительно-восстановительных потенциалов $E°$, большинство РЗЭ химически более активны, чем магний. Для предотвращения окисления кислородом и влагой воздуха многие РЗЭ хранят в масле.

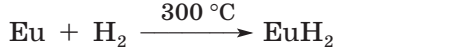
При повышенной температуре РЗЭ легко окисляются:



$$4Gd + 3O_2 \rightarrow 2Gd_2O_3$$



$$Ce + O_2 \rightarrow CeO_2$$

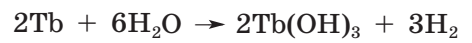


$$12Pr + 11\,O_2 \rightarrow 2Pr_6O_{11}$$

$$8Tb + 7O_2 \rightarrow 2Tb_4O_7$$

Большинство РЗЭ образует оксиды Ln_2O_3; только церий при окислении дает коричнево-бурый диоксид CeO_2, а тербий и празеодим — смешанные оксиды Pr_6O_{11} и Tb_4O_7, в которых часть атомов Ln находится в степени окисления +4. При сплавлении лантаноидов с серой образуются сульфиды Ln_2S_3, при взаимодействии с галогенами — тригалогениды LnX_3, с азотом — нитриды LnN.

Реакция редкоземельных элементов с водородом приводит к серым порошкам гидридов, многие из них имеют нестехиометрический состав. Например:

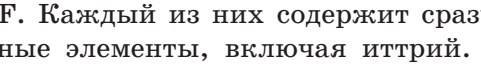


$$2Lu + 3H_2 \xrightarrow{300\ °C} 2LuH_3$$

$$2Yb + 2{,}67\,H_2 \xrightarrow{300\ °C} 2YbH_{2,67}$$

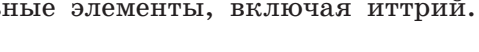
$$Eu + H_2 \xrightarrow{300\ °C} EuH_2$$

Редкоземельные металлы легко вытесняют водород из разбавленных кислот:



$$2Er + 6HCl \rightarrow 2ErCl_3 + 3H_2$$

а при нагревании — и из воды:



$$2Tb + 6H_2O \rightarrow 2Tb(OH)_3 + 3H_2$$

С растворами щелочей лантаноиды не взаимодействуют.

24.4.3. Получение

Главные минералы лантаноидов — монацит $(La, Ln, Th)PO_4$ и бастнезит $LnCO_3F$. Каждый из них содержит сразу все или почти все редкоземельные элементы, включая иттрий. Так, например,

в монаците 49–74% «цериевых земель», 1–4% «иттриевых земель», 5–12% диоксида тория и небольшое количество кремнезема. Из-за присутствия тория, а также следов других радиоактивных элементов монацитовая руда (черный монацитовый песок) радиоактивна. Монацит — основное сырье для производства РЗЭ цериевой подгруппы. Источником элементов иттриевой подгруппы служит близкий монациту по составу минерал ксенотим — фосфат иттрия и других РЗЭ.

В зависимости от состава руды используют кислотное или щелочное вскрытие. После длительного кипячения с концентрированной серной кислотой (кислотное вскрытие) образуется смесь сульфатов редкоземельных элементов. Разделение на иттриевую и цериевую подгруппы основано на разной растворимости двойных сульфатов. Так, при введении в раствор, содержащий катионы Ln^{3+}, насыщенного раствора сульфата натрия, осаждаются малорастворимые сульфаты легких РЗЭ (цериевой подгруппы), а сульфаты иттрия и тяжелых РЗЭ (иттриевой подгруппы) остаются в растворе.

Дальнейшее разделение состоит из нескольких операций, включающих экстракцию из азотнокислых растворов трибутилфосфатом (сокращенно ТБФ) — сложным эфиром ортофосфорной кислоты и *н*-бутилового спирта. С увеличением порядкового номера лантаноида возрастает устойчивость комплекса $Ln(NO_3)_3 \cdot 3ТБФ$, что облегчает его переход в неполярный растворитель. Коэффициент разделения зависит от концентрации азотной кислоты в растворе.

Выделенные таким образом комплексы индивидуальных РЗЭ обрабатывают раствором оксалата аммония. При этом образуются нерастворимые оксалаты, которые подвергают разложению:

$$Ln_2(C_2O_4)_3 \rightarrow Ln_2O_3 + 3CO + 3CO_2$$

Простые вещества чаще получают методом металлотермии. Для этого оксид переводят в фторид взаимодействием с гидрофторидом аммония (при 250–300 °C):

$$Ln_2O_3 + 6NH_4HF_2 \rightarrow 2LnF_3\downarrow + 6NH_4F + 3H_2O$$

и уже фторид восстанавливают до металла:

$$2LnF_3 + 3Ca \rightarrow 2Ln + 3CaF_2$$

24.4.4. Применение

Редкоземельные элементы находят широкое применение в различных областях техники. Лантан и интерметаллиды на его основе — перспективные материалы для аккумуляции водорода.

Оксиды РЗЭ используют в качестве катализаторов крекинга нефти, из интерметаллидов неодима и самария изготавливают самые мощные постоянные магниты ($SmCo_5$, $Nd_2Fe_{14}B$). Керамика на основе хромита лантана $LaCrO_3$ обладает высокой термостойкостью и идет на изготовление нагревательных элементов печей. Церат бария — ценный материал с протонной проводимостью. Люминофоры на основе сульфидов и оксосульфидов РЗЭ применяют в цветном телевидении, а на основе иодидов лантанидов — в галогеновых лампах.

24.5. Соединения лантаноидов в степени окисления +3

Все РЗЭ в степени окисления +3 образуют устойчивые оксиды. Это тугоплавкие кристаллические порошки, медленно поглощающие углекислый газ и пары воды. Оксиды большинства РЗЭ получают прокаливанием на воздухе гидроксидов, карбонатов, нитратов, оксалатов при 800–1000 °С. Гидроксиды и соли церия(+3) в этих условиях окисляются кислородом воздуха до диоксида CeO_2, а аналогичные соединения празеодима и тербия — до смешанных оксидов M(+3,+4). Синтез оксидов этих элементов в степени окисления +3 проводят восстановлением высших оксидов водородом или разложением карбонатов в восстановительной атмосфере:

$$2CeO_2 + H_2 \xrightarrow{1250\ ^\circ C} Ce_2O_3 + H_2O$$

Оксиды РЗЭ во многом напоминают оксид магния. Они основны, плохо растворимы в воде, но легко переходят в раствор под действием соляной и азотной кислот.

Гидроксиды $Ln(OH)_3$ выделяются в виде аморфных студенистых осадков при обработке водных растворов солей аммиаком или щелочью. Они проявляют свойства оснований, по силе приближающихся к гидроксиду магния. Все они более сильные основания в сравнении с водным раствором аммиака, поэтому не могут быть количественно осаждены из водных растворов в присутствии солей аммония.

По мере уменьшения ионного радиуса с ростом порядкового номера элемента в 4*f*-ряду основность гидроксидов, а также их растворимость в воде незначительно понижаются. Последовательное уменьшение основности наглядно демонстрируют величины pH осаждения гидроксидов: $La(OH)_3$ — pH 7,41, $Ce(OH)_3$ — pH 7,35, $Nd(OH)_3$ — pH 6,95, $Gd(OH)_3$ — pH 6,75, $Tm(OH)_3$ — pH 6,21, $Lu(OH)_3$ — pH 6,18. Гидроксиды элементов конца 4*f*-ряда в силь-

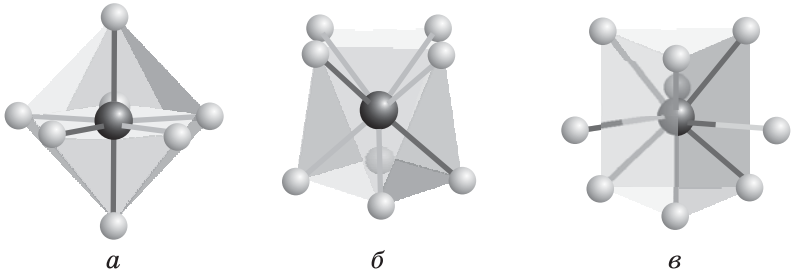


Рис. 24.2. Координационные полиэдры лантаноидов: пентагональная бипирамида (КЧ = 7) (*а*), архимедова антипризма (КЧ = 8) (*б*), трехшапочная тригональная призма (КЧ = 9) (*в*)

нощелочной среде способны образовывать гидроксокомплексы (например, $[Yb(OH)_7]^{4-}$), тем самым проявляя слабую амфотерность с явным преобладанием основных свойств.

В водных растворах катионы лантаноидов гидратированы и реализуют высокие координационные числа: преимущественно КЧ = 9, например $[La(H_2O)_9]^{3+}$, с геометрией трехшапочной тригональной призмы (рис. 24.2).

Окраска ионов лантаноидов обусловлена *f*–*f*-переходами. Соли скандия, иттрия и лантана, ионы которых не содержат *d*- и *f*-электронов, бесцветные. Соединения и водные растворы солей других лантаноидов часто окрашены. В первом приближении можно сказать, что окраска связана с числом неспаренных *f*-электронов. Так как число *f*-электронов по ряду 4*f*-элементов сначала монотонно возрастает от 0 (у La) до 7 (у Gd), а затем монотонно убывает до 0 (у Lu), то и окраска соответствующих аква-ионов, расположенных на одинаковых расстояниях от начала и конца ряда и содержащих одинаковое число неспаренных электронов, совпадает. Так, например, соли празеодима и тулия окрашены в зеленый цвет, соли эрбия и неодима имеют розово-фиолетовую гамму.

Соли сильных кислот (сульфаты, нитраты, хлориды, перхлораты) хорошо растворимы в воде и в водных растворах гидролизованы в незначительной степени. Степень гидролиза несколько возрастает с уменьшением ионного радиуса металла, т. е. в ряду La–Lu. Выделить из водных растворов нитриты, цианиды или сульфиды лантаноидов не удается по причине необратимого гидролиза. Синтез этих соединений осуществляют в неводных средах, например в тетрагидрофуране. Карбонаты, оксалаты, фосфаты и фториды не растворяются в воде и в избытке осадителя.

Разложение солей церия(+3) с кислородсодержащими кислотами, как правило, приводит к диоксиду:

$$Ce_2(C_2O_4)_3 \rightarrow 2CeO_2 + 4CO + 2CO_2$$

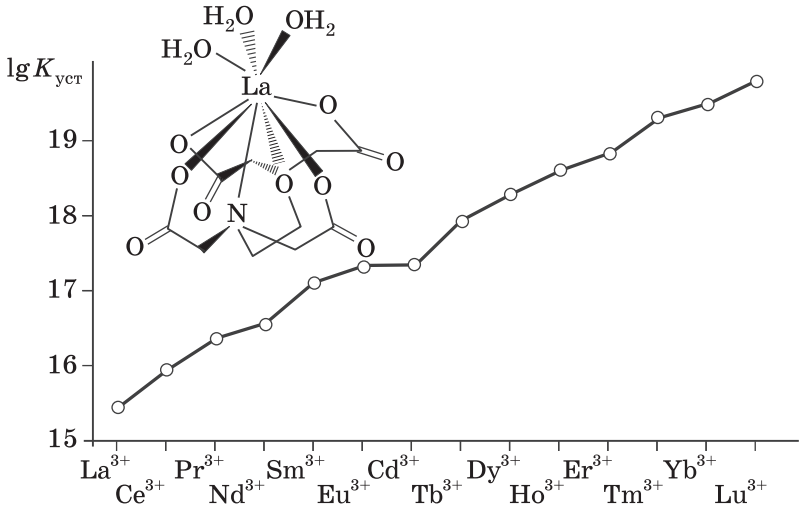


Рис. 24.3. Изменение устойчивости комплексов $[Ln(EDTA)(H_2O)_3]^-$

В комплексных соединениях лантаноидов реализуется преимущественно ионный тип связи, поэтому константы устойчивости их комплексов монотонно возрастают с уменьшением ионного радиуса металла — от La к Lu (рис. 24.3). В отличие от комплексов *d*-металлов все комплексы лантаноидов лабильны, их устойчивость напрямую зависит от пирсоновской жесткости лиганда. Наиболее устойчивы комплексы с фторидными или кислород-донорными лигандами (оксалат, карбонат, карбоксилат, дикетонат). Комплексы с азот-донорными лигандами, например

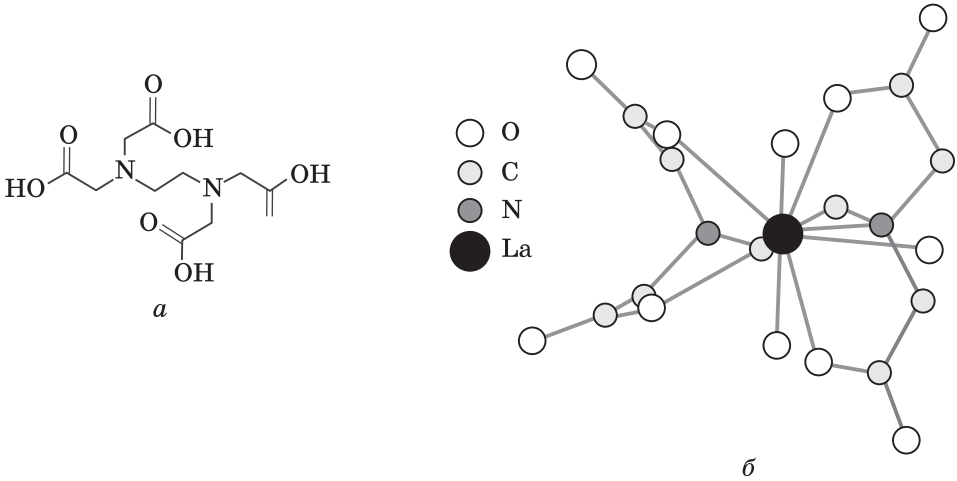


Рис. 24.4. Этилендиаминтетрауксусная кислота H_4EDTA (*а*) и строение $[La(EDTA)(H_2O)_3]^-$ (*б*)

аммиакаты, напротив, в водных растворах неустойчивы и мгновенно превращаются в аквакомплексы.

Особенно устойчивы комплексы с полидентатными хелатирующими кислород-донорными лигандами, такими как аминополикарбоновые кислоты (комплексоны), например с этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭДТА или EDTA). Многие из этих комплексов ионные и, как правило, хорошо растворимы в воде (рис. 24.4).

24.6. Соединения РЗЭ в степени окисления +4

Степень окисления +4 наиболее устойчива у церия. Диоксид CeO_2 — коричневый тугоплавкий ($t_{пл}$ 2400 °C) порошок со структурой флюорита, нерастворимый в воде и растворах большинства кислот. Длительным кипячением с концентрированной серной кислотой его удается перевести в сульфат Ce(+4). Диоксид CeO_2 реагирует с соляной кислотой только в присутствии восстановителя, при этом образуются соли церия(+3):

$$2CeO_2 + 8HCl + 2KI \rightarrow 2KCl + 2CeCl_3 + I_2 + 4H_2O$$

Сплавлением оксида церия с щелочами или оксидами щелочных металлов получают цераты(+4), например Na_2CeO_3, состоящий из октаэдров $[CeO_6]$ с общими ребрами. Таким образом, оксид CeO_2 в отличие от Ce_2O_3 обладает амфотерными свойствами.

Из диоксидов других РЗЭ известны лишь PrO_2 и TbO_2. Их удается выделить кипячением смешанного оксида Tb_4O_7 или Pr_6O_{11} с кислотой, пользуясь тем, что Ln(+4) медленнее переходит в раствор, чем Ln(+3). Из тетрагалогенидов хорошо известны лишь фториды церия CeF_4, празеодима PrF_4 и тербия TbF_4. Эти белые кристаллические вещества образуются при окислении трифторидов фтором при комнатной температуре. Известны и фторидные комплексы этих лантаноидов: $Cs_3[DyF_7]$, $Na_2[PrF_6]$, $(NH_4)_4[NdF_8]$.

Химия солей Ln(+4) с кислородсодержащими кислотами представлена соединениями церия. Имеется упоминание о малоустойчивом нитрате $Pr(NO_3)_4$, образующемся в результате реакции PrO_2 с азотным ангидридом. В 2020 г. появилось сообщение о синтезе комплекса $[Pr(OSiPh_3)_4(MeCN)_2]$. Известны Na_2PrO_3 и Na_2TbO_3, изоструктурные Na_2CeO_3.

При действии на подкисленный раствор соли церия(+3) персульфатом, диоксидом свинца, висмутатом натрия и другими окислителями появляется желтая окраска, свойственная соединениям церия(+4):

$$Ce_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2S_2O_8 \rightarrow 2Ce(SO_4)_2 + (NH_4)_2SO_4$$

Легче окисление протекает в щелочной среде: гидроксид церия(+3) при хранении на воздухе медленно превращается в светло-желтый осадок гидроксида переменного состава:

$$4Ce(OH)_3 + O_2 + (4x - 6)H_2O \rightarrow 4CeO_2 \cdot xH_2O$$

Процесс можно ускорить, если добавить хлорную (бромную) воду или раствор гипохлорита. Со временем он кристаллизуется в $Ce(OH)_4$.

Образование красновато-бурого осадка при окислении гидроксида церия(+3) пероксидом водорода используют для качественного определения ионов церия:

$$2Ce(OH)_3 + 3H_2O_2 \rightarrow 2Ce(OH)_3(OOH) + 2H_2O$$

При слабом нагревании он переходит в $Ce(OH)_4$.

Аква-ионы $[Ce(H_2O)_9]^{4+}$ устойчивы лишь в сильнокислой среде. Водные растворы солей церия(+4) в отличие от соединений церия(+3) сильно гидролизованы. В результате гидролиза происходит поликонденсация с образованием полиядерных гидроксикатионов. Так, при кипячении водного раствора сульфата $Ce(SO_4)_2 \cdot 8H_2O$ образуется осадок основной соли:

$$6Ce(SO_4)_2 + 8H_2O \rightarrow Ce_6O_4(OH)_4(SO_4)_6 + 6H_2SO_4$$

Исходную соль получают растворением гидроксида церия(+4) $CeO_2 \cdot xH_2O$ в серной кислоте при нагревании. Средний нитрат церия(+4), напротив, устойчив лишь при низких температурах. Нейтрализация гидроксида церия(+4) азотной кислотой немедленно приводит к продукту гидролиза — оксосоли $Ce_2O(NO_3)_6$. В избытке кислоты оксосоль переходит в раствор, оранжевая окраска которого обусловлена присутствием комплексных анионов $[Ce(NO_3)_6]^{2-}$. В присутствии ионов аммония кристаллизуется нитратный комплекс, который раньше формально представляли как двойную соль $2NH_4NO_3 \cdot Ce(NO_3)_4$:

$$Ce(OH)_4 + 4HNO_3 + 2NH_4NO_3 \rightarrow (NH_4)_2[Ce(NO_3)_6] + 4H_2O$$

Хлорид церия(+4) неизвестен. При пропускании хлора через раствор хлорида церия(+3) в соляной кислоте образуется темно-красный раствор, содержащий гексахлороцерат-ионы, осаждаемые при введении крупных катионов:

$$2CeCl_3 + Cl_2 + 4HCl \rightarrow 2H_2[CeCl_6]$$

Комплексы церия(+4) более устойчивы, чем комплексы церия(+3), благодаря большему ковалентному вкладу. Если белый осадок оксалата церия(+3) практически не растворяется при добавлении избытка реагента, то желтый $Ce(C_2O_4)_2$ легко переходит в раствор в избытке щавелевой кислоты в виде тетраоксалатного комплекса $[Ce(C_2O_4)_4]^{4-}$.

Гидроксид церия(+4) при действии карбонатов переходит в раствор в форме карбонатного комплекса, в котором центральный атом окружен пятью бидентатными карбонатными группами (рис. 24.5):

$$Ce(OH)_4 + 5Na_2CO_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow Na_6[Ce(CO_3)_5] + 4NaOH$$

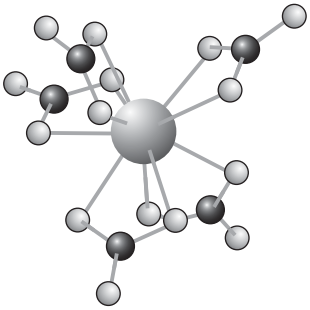


Рис. 24.5. Строение карбонатного комплекса церия $[Ce(CO_3)_5]^{6-}$

По реакции CeF_4 со фторидом тетраэтиламмония в пропиленкарбонате получен октаэдрический фторидный комплекс $(NEt_4)_2[CeF_6] \cdot 6H_2O$.

В водном растворе ионы церия(+4) — сильные окислители, термодинамически способные вытеснять кислород из воды, но на практике этого не происходит по кинетическим причинам. В то же время соединения церия(+4) реагируют с соляной кислотой с выделением хлора, окисляют пероксид водорода, сернистый газ, железо(+2):

$$2Ce(SO_4)_2 + SO_2 + 2H_2O \rightarrow Ce_2(SO_4)_3 + 2H_2SO_4$$

$$2Ce(OH)_4 + H_2O_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow Ce_2(SO_4)_3 + O_2 + 8H_2O$$

24.7. Соединения РЗЭ в степени окисления +2

Степень окисления +2 наиболее известна для европия, у которого наполовину заполненная $4f$-оболочка обладает повышенной устойчивостью.

Красно-фиолетовый тугоплавкий порошок оксида европия EuO ($t_{пл}$ 1700 °C) со структурой галита образуется при восстановлении оксида европия(+3):

$$Eu_2O_3 + Eu \rightarrow 3EuO$$

$$Eu_2O_3 + H_2 \rightarrow 2EuO + H_2O$$

По основности оксид EuO напоминает оксиды щелочноземельных металлов: он не только растворяется в кислотах, но и поглощает из воздуха водяные пары и углекислый газ:

$$EuO + 2H_2O \rightarrow Eu(OH)_2 \cdot H_2O$$

Ярко-желтый малорастворимый в воде кристаллический порошок гидроксида изоструктурен моногидратам гидроксидов щелочноземельных металлов. Известен также оксид Eu_3O_4, содержащий европий(+2) и (+3).

Ион Eu^{2+} напоминает ион Sr^{2+} — они имеют одинаковые заряды и близкие ионные радиусы. Так, карбонат и сульфат ев-

ропия(+2) — не растворяются в воде, а гидроксид европия(+2) проявляет свойства щелочей.

Сульфат европия(+2) получают восстановлением соли европия(+3) цинком в сернокислой среде:

$$Eu_2(SO_4)_3 + Zn \rightarrow 2EuSO_4 + ZnSO_4$$

О восстановлении можно судить по появлению желто-оранжевой окраски, характерной для солей европия(+2). Оранжевая окраска раствора сохраняется некоторое время, затем исчезает в результате окисления. Быстрее всего это происходит при контакте с воздухом, медленнее — в инертной атмосфере:

$$2EuSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Eu_2(SO_4)_3 + H_2$$

При нагревании сульфат европия(+2) отщепляет сернистый газ, превращаясь в $Eu_2O_2SO_4$.

Соединения европия(+2) — типичные одноэлектронные восстановители:

$$2EuSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow Eu_2(SO_4)_3 + 2FeSO_4$$

Комплексные соединения европия(+2) получают электрохимическим восстановлением растворов солей европия(+3) в присутствии лигандов. В светло-желтом комплексе с анионом оксодиуксусной кислоты (H_2L: $HOOCCH_2—O—CH_2COOH$) $[EuL(H_2O)_3] \cdot H_2O$ европий находится в окружении девяти атомов кислорода, образующих трехшапочную тригональную призму.

Двухзарядные катионы других лантаноидов неустойчивы в водном растворе в силу высокой восстановительной активности.

25. АКТИНОИДЫ

25.1. Общая характеристика

К семейству актиноидов (An) относят 14 элементов (Th–Lr), следующих в Периодической системе за актинием Ac. Здесь, как и в случае лантаноидов, формальный подход требует не распространять понятие «*f*-элемент» на торий Th и лоуренсий Lr, в атомах которых заполняется *d*-подуровень.

В отличие от лантаноидов, среди которых стабильных изотопов не имеет только Pm, все 5*f*-элементы радиоактивные. У тория и урана есть нуклиды с периодом полураспада миллиарды лет, а некоторые трансурановые элементы живут лишь доли секунды. Периоды полураспада наиболее долгоживущих изотопов актиноидов в целом имеют тенденцию к резкому убыванию с возрастанием порядкового номера элемента.

Актиноиды принято делить на подгруппы кюрия (Th–Cm) и берклия (Bk–Lr). Элементы, следующие в Периодической системе за ураном U, называют трансурановыми. К ним относят не только 5*f*-элементы, начиная с нептуния Np, но и *d*-металлы седьмого периода.

В атомах актиноидов, как и у лантаноидов, заполняется *f*-подуровень (табл. 25.1). Однако у тория Th, как и у церия Ce, третий валентный электрон размещен на *d*-орбитали предвнешнего слоя. У следующих за торием элементов число *f*-электронов последовательно увеличивается, достигая 14 у атома нобелия No. Монотонное возрастание числа *f*-электронов нарушается, как и у лантаноидов в середине ряда, что связано с повышенной устойчивостью наполовину заполненного подуровня. Подобно 4*f*-элементам, актиноиды имеют большой размер атома и высокие координационные числа (как правило, КЧ = 7 ÷ 10, максимально 14). Тенденция к уменьшению размера 5*f*-электронной оболочки с ростом заряда ядра, приводящая к последовательному уменьшению ионного радиуса, по аналогии с лантаноидным сжатием у 4*f*-элементов носит название *актиноидного сжатия*.

Изменение потенциала ионизации и орбитального радиуса подчиняется тем же закономерностям, как у лантаноидов. Однако при внешнем подобии электронных конфигураций 4*f*- и 5*f*-элементов между ними есть принципиальное различие, обусловленное большим размером и более высокой энергией 5*f*-орбиталей, а также близостью энергий 6*d*- и 5*f*-подуровней. В отличие от 4*f*-орбиталей лантаноидов, у актиноидов 5*f*-орбитали не являются внутренними, что особенно заметно выражено у элементов первой половины ряда (у лантаноидов это относилось к церию и отчасти к празеодиму). Поэтому у элементов кюриевой подгруп-

Таблица 25.1. Электронные конфигурации и характерные степени окисления актиния и актиноидов

Элемент	M^0	M^{3+}	Степень окисления[a]
Ac	[Rn] $6d^17s^2$	**[Rn]** $5f^0$	**3**
Th	**[Rn]** $6d^27s^2$	**[Rn]** $5f^1$	(2), 3, **4**
Pa	**[Rn]** $5f^26d^17s^2$	**[Rn]** $5f^2$	3, 4, **5**
U	**[Rn]** $5f^36d^17s^2$	**[Rn]** $5f^3$	3, **4**, (5), **6**
Np	**[Rn]** $5f^46d^17s^2$	**[Rn]** $5f^4$	(3), 4, **5**, 6, 7
Pu	**[Rn]** $5f^67s^2$	**[Rn]** $5f^5$	3, **4**, 5, 6, 7
Am	**[Rn]** $5f^77s^2$	**[Rn]** $5f^6$	2, **3**, 4, 5, 6, (7)
Cm	**[Rn]** $5f^76d^17s^2$	**[Rn]** $5f^7$	(2), **3**, 4, (5)
Bk	**[Rn]** $5f^97s^2$	**[Rn]** $5f^8$	(2), **3**, 4
Cf	**[Rn]** $5f^{10}7s^2$	**[Rn]** $5f^9$	2, **3**, (4)
Es	**[Rn]** $5f^{11}7s^2$	**[Rn]** $5f^{10}$	2, **3**
Fm	**[Rn]** $5f^{12}7s^2$	**[Rn]** $5f^{11}$	2, **3**
Md	**[Rn]** $5f^{13}7s^2$	**[Rn]** $5f^{12}$	2, **3**
No	**[Rn]** $5f^{14}7s^2$	**[Rn]** $5f^{13}$	2, 3
Lr	**[Rn]** $5f^{14}6d^17s^2$	**[Rn]** $5f^{14}$	**3**

[a] В скобках указана неустойчивая степень окисления; жирным написанием выделена наиболее устойчивая.

пы $5f$-орбитали участвуют в образовании химических связей. Эти элементы, подобно d-металлам, проявляют различные, зачастую высокие степени окисления (например, +7 у нептуния), а в их соединениях химическая связь имеет заметно ковалентный характер. Так, с ростом числа f-электронов слева направо по $5f$-ряду набор возможных степеней окисления постепенно расширяется: Ac имеет только одну степень окисления +3, Th(+4), Pu(+5), хотя в водном растворе он может быть восстановлен до Pu(+4), U проявляет степени окисления +4 и +6, Np и Pu — от +3 до +7. Однако даже у нептуния Np и плутония Pu наиболее устойчива не высшая (+7), а промежуточная степень окисления +4. Так, при сгорании в кислороде плутоний переходит в диоксид PuO_2, в хлоре — в трихлорид $PuCl_3$.

Начиная с америция Am, набор возможных степеней окисления постепенно сокращается. У берклия Bk и последующих актиноидов $5f$-орбитали внутренние и почти не принимают участия в химических связях; эти элементы по свойствам близки к лантаноидам. Так, для элементов подгруппы берклия характерны

степени окисления (+2) и (+3), в их соединениях связь преимущественно ионная. Лишь берклий Bk проявляет степень окисления (+4), что объясняют повышенной устойчивостью наполовину заполненного 5*f*-подуровня.

В химии актиноидов подгруппы кюрия прослеживаются формальные аналогии с 5*d*-металлами 4–10 групп с тем же числом валентных электронов. Так, торий Th — полный электронный аналог гафния Hf: электронная конфигурация $(n-1)d^2ns^2$. Электронная конфигурация протактиния Pa — $5f^26d^17s^2$ — несколько отличается от конфигурации элементов пятой группы $(n-1)d^3ns^2$, однако эти различия несущественные, так как 5*f*- и 6*d*-электроны близки по энергии и могут легко переходить с одной орбитали на другую. В высшей степени окисления эти элементы — полные электронные аналоги. Подобное сходство можно наблюдать между электронными конфигурациями урана U и элементов группы хрома Cr, нептуния Np и элементов седьмой группы и т. д. Однако реальное сходство на уровне строения и свойств отдельных соединений проявляется в химии циркония, гафния и тория, формально завершающего четвертую группу. Ни о каком сходстве химии вольфрама и урана или рения и нептуния говорить нельзя!

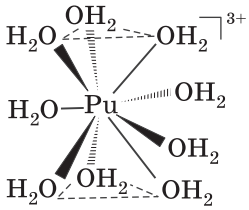
Как и у *d*-металлов, низкие степени окисления +2, +3, +4 актиноидов в водных растворах представлены преимущественно катионными формами, стабилизации которых способствует большой радиус центрального атома (рис. 25.1). Для урана, нептуния и плутония в высоких степенях окисления характерно образование линейных оксокатионов AnO_2^{m+} (уранил UO_2^{2+}, плутонил PuO_2^{2+} и др.), стабилизированных π-связыванием. Нептуний(+7) и плутоний(+7) в щелочной среде существуют в виде оксоанионов $[AnO_4(OH)_2]^{3-}$. Как и в случае *d*-металлов, при увеличении степени окисления актиноидов в водных растворах возрастает устойчивость анионных форм, таких как уранаты, плутонаты, нептунаты и т. д. Их получают окислением в щелочной среде:

$$4NpO_2(NO_3)_2 + 20RbOH + O_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow 4Rb_3[NpO_4(OH)_2] + 8RbNO_3 + \frac{1}{2}O_2 + 6H_2O$$

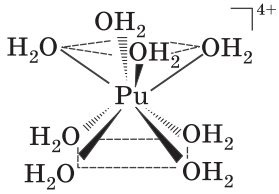
Окраска этих соединений обусловлена переходами *d*- и *f*-электронов. Сильные окислительные свойства проявляют нептунаты(+7):

$$3K_3[NpO_4(OH)_2] + K_3[Cr(OH)_6] \rightarrow 3K_2NpO_4 + K_2CrO_4 + 4KOH + 4H_2O$$

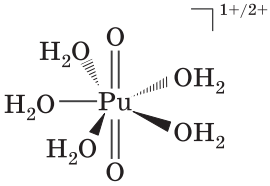
Все реакции в растворах солей актиноидов дополнительно осложнены распадом их ядер. Выделяющиеся при этом частицы высокой энергии вызывают радиолиз воды с образованием радикалов $^{\bullet}OH$ и пероксида водорода.



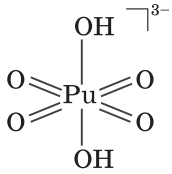
фиолетовый
Pu(+3)



коричневый
Pu(+4)



пурпурный или желтый
Pu(+1) Pu(+2)



зеленый
Pu(+7)

Рис. 25.1. Ионы плутония, устойчивые в водных растворах

Из семейства актиноидов в природе встречаются в промышленных количествах лишь торий и уран. Это редкие и рассеянные элементы. Основные количества тория содержатся в монаците $(Ln, Th)PO_4$ и торите $Th(SiO_4)_2$, уран — в монаците, а также фторапатите, глинах, гранитах. В технологии урана большое значение имеет урановая смоляная руда, в состав которой входит уранинит U_3O_8 — смешанный оксид, который образовался в результате частичного окисления кислородом диоксида урана. Очень редко всречаются минералы урана, например карнотит $K_2O \cdot 2UO_3 \cdot V_2O_5 \cdot 3H_2O$. В урановых рудах из-за распада ядер урана всегда есть небольшие количества протактиния и актиния, а также ультрамикроколичества нептуния и плутония, образующиеся при облучении ядер урана космическими лучами. Все остальные актиноиды были синтезированы бомбардировкой ядер нейтронами или ядрами легких элементов:

$$^{238}_{92}U + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{239}_{93}Np + \bar{e}$$

$$^{253}_{99}Es + ^{4}_{2}He \rightarrow ^{256}_{101}Md + ^{1}_{0}n$$

$$^{238}_{92}U + ^{12}_{6}C \rightarrow ^{246}_{98}Cf + 4^{1}_{0}n$$

Большой вклад в синтез актиноидов внесли выдающиеся физики Г. Флёров в СССР и Г. Сиборг в США.

Актиноиды в форме простых веществ — тяжелые тугоплавкие металлы серебристого цвета, по внешнему виду напоминающие

сталь. По сравнению с *d*-металлами они плохо проводят тепло и электрический ток. Многим из актиноидов свойствен полиморфизм. Так, уран при низких температурах образует ромбическую модификацию, которая при нагревании последовательно переходит в тетрагональную, а затем в кубическую. Кристаллические структуры протактиния, урана, нептуния и плутония по своей сложности не имеют аналогов среди лантаноидов и более похожи на 3*d*-переходные металлы.

Химия актиноидов от тория до кюрия хорошо изучена, но свойства последнего 5*f*-элемента, лоуренсия, практически не исследованы.

Актиноиды — химически активные металлы; они постепенно окисляются на воздухе, реагируют с парами воды, растворами кислот. Так, плутоний растворяется в соляной кислоте с образованием зеленых растворов хлорида плутония(+3):

$$2Pu + 6HCl \rightarrow 2PuCl_3 + 3H_2$$

Исключение составляет протактиний, который, подобно ниобию и танталу, переходит в раствор только под действием смесей кислот-окислителей. При окислении плутония кислородом образуется преимущественно диоксид PuO_2 со структурой флюорита, используемый в качестве ядерного топлива. При действии концентрированной азотной кислоты PuO_2 окисляется в $PuO_2(NO_3)_2$.

Актиноиды образуют очень устойчивые оксиды и фториды, поэтому для их выделения в виде простых веществ необходимы сильные восстановители и высокие температуры:

$$PuF_4 + 2Ca \xrightarrow{800\ ^\circ C} Pu + 2CaF_2$$

Из 5*f*-элементов самое большое практическое значение имеют уран U и плутоний Pu. Изотопы урана ^{235}U и плутония ^{239}Pu применяют в атомной энергетике и в ядерном оружии. На основе нуклидов ^{238}Pu и ^{242}Cm были созданы изотопные источники тока, которые уже работают на космических кораблях. Изотоп америция ^{241}Am нашел применение в качестве источника ионизирующего излучения в некоторых типах детекторов дыма и в медицине.

Химия каждого актиноида весьма индивидуальна, и целесообразно остановиться на отдельных представителях этого семейства.

25.2. Химия тория

В отличие от других актиноидов торий Th — *d*-металл, так как в основном состоянии атом тория не содержит *f*-электронов. В то же время по свойствам металлический торий заметно отличается от электронных аналогов из своей четвертой группы, демонстрируя принадлежность к актиноидам.

Подобно 4*f*-элементам, торий химически активен. При взаимодействии с кислородом и перегретым водяным паром он образует диоксид ThO_2, с хлором — тетрахлорид $ThCl_4$, с водородом — гидрид ThH_2 (рис. 25.2). Торий медленно растворяется в разбавленных кислотах, но концентрированная азотная кислота его пассивирует:

$$Th + 4HCl(конц.) \rightarrow ThCl_4 + 2H_2$$

Для тория, как и для других элементов четвертой группы, наиболее устойчива степень окисления +4. Из-за отсутствия электронов на 6*d*- и 5*f*-орбиталях соединения тория(+4) не имеют окраски.

Диоксид тория ThO_2 — белый тугоплавкий ($t_{пл}$ 3350 °C) порошок, который, подобно диоксидам металлов четвертой группы, переходит в раствор лишь при действии смеси азотной и плавиковой кислот или при сплавлении с пероксидами активных металлов:

$$ThO_2 + Na_2O_2 \rightarrow Na_2ThO_3 + {}^1/_2O_2$$

Оксид ThO_2 устойчив в агрессивных средах, служит хорошим огнеупором.

Хлорид тория(+4) при растворении в воде образует бесцветный раствор, имеющий слабокислую реакцию вследствие незначительного гидролиза.

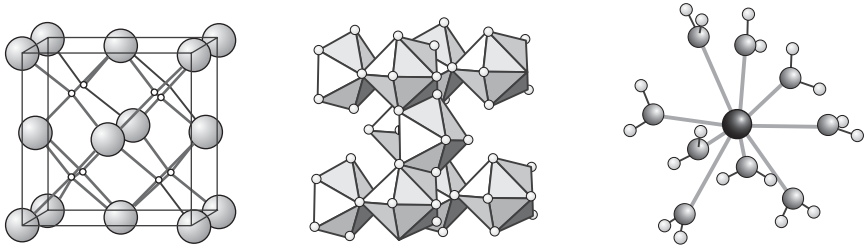
В водных растворах солей тория в кислой среде преобладают (рис. 25.2) аква-катионы $Th(H_2O)_n^{4+}$ ($n = 8 \div 10$), из-за необычно большого размера устойчивые к гидролизу. При увеличении pH раствора образуются катионные гидроксокомплексы, а затем выпадает белый студенистый осадок гидроксида:

$$ThCl_4 + 4NH_3 + 4H_2O \rightarrow Th(OH)_4\downarrow + 4NH_4Cl$$

Гидроксид тория(+4) проявляет свойства оснований:

$$Th(OH)_4 + 4HNO_3 \rightarrow Th(NO_3)_4 + 4H_2O$$

$$Th(OH)_4 + CO_2 \rightarrow ThOCO_3\downarrow + 2H_2O$$



ThO_2, ThH_2 $ThCl_4$ $[Th(H_2O)_9]Br_4$

Рис. 25.2. Строение соединений тория

Для тория характерно образование анионных комплексов с неорганическими и органическими лигандами. Так, сульфат тория, выделяющийся из раствора в виде октагидрата $Th(SO_4)_2 \cdot 8H_2O$, в насыщенном растворе сульфатов щелочных металлов образует анионные комплексы, например $K_4[Th(SO_4)_4] \cdot 2H_2O$. Белый осадок оксалата тория растворяется в растворе оксалата аммония:

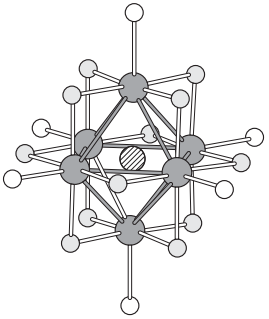


Рис. 25.3. Строение кластера $Th_6(Fe)Br_{15}$

$$Th(C_2O_4)_2 + 2(NH_4)_2C_2O_4 \rightarrow (NH_4)_4[Th(C_2O_4)_4]$$

Белый осадок фторида тория также переходит в раствор в виде фтороторатов $[ThF_8]^{4-}$ и $[ThF_7]^{3-}$, имеющих прямые аналогии в химии циркония и гафния.

Галогениды тория могут быть восстановлены металлическим торием при нагревании в вакууме. Продукты восстановления имеют кластерное строение, как и низшие галогениды металлов четвертой группы. В присутствии железа получен октаэдрический кластер, в центре которого расположен атом железа (рис. 25.3):

$$3ThI_4 + Th \rightarrow 4ThI_3$$

$$15ThBr_4 + 9Th \rightarrow 4Th_6Br_{15}$$

$$15ThBr_4 + 9Th + 4Fe \rightarrow 4Th_6(Fe)Br_{15}$$

25.3. Химия урана

Для урана, как и для многих *d*-элементов, характерны несколько положительных степеней окисления; наиболее устойчивая высшая степень окисления +6. Уран в этом состоянии — полный электронный аналог элементов шестой группы, хотя значительная разница в ионных радиусах делает это сходство лишь формальным.

25.3.1. Свойства простого вещества

Уран — химически активный металл. На воздухе он быстро окисляется с поверхности, покрываясь черной пленкой оксида, а при нагревании сгорает, превращаясь в U_3O_8.

При повышенной температуре уран легко реагирует с водяным паром, водородом, галогенами, демонстрируя все разнообразие степеней окисления от +3 до +6 в зависимости от

силы окислителей, энергии кристаллической решетки продукта и условий синтеза:

$$U + 2H_2O \rightarrow UO_2 + 2H_2$$

$$2U + 3H_2 \rightarrow 2UH_3$$

$$U + 3F_2 \rightarrow UF_6$$

$$U + {}^5/_2Cl_2 \rightarrow UCl_5$$

$$U + 2Br_2 \rightarrow UBr_4$$

$$U + {}^3/_2I_2 \rightarrow UI_3$$

Металлический уран при нагревании также реагирует с серой, углеродом, азотом, фосфором, бором. Кислоты-окислители переводят его в соли уранила:

$$U + 4HNO_3 \rightarrow UO_2(NO_3)_2 + 2NO + 2H_2O$$

В соляной кислоте уран растворяется, образуя соли урана(+4):

$$U + 4HCl(\text{конц.}) \rightarrow UCl_4 + 2H_2$$

25.3.2. Соединения урана(+6)

Для урана степень окисления +6 — высшая и наиболее устойчивая. Оксид урана(+6) UO_3 — желто-оранжевый порошок, который при нагревании до 500 °C темнеет, превращаясь в оксид U_3O_8. В атмосфере водорода или угарного газа UO_3 легко восстанавливается до UO_2, а с водой дает гидроксид:

$$UO_3 + H_2O \rightarrow UO_2(OH)_2$$

Для высшего оксида UO_3 характерны амфотерные свойства. При растворении в кислотах он образует соли уранила:

$$UO_3 + 2H^+ \rightarrow UO_2^{2+} + H_2O$$

а при сплавлении с щелочами — уранаты.

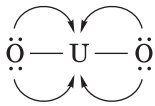
Между фазами UO_2 и UO_3 существует несколько промежуточных оксидов, содержащих уран в двух степенях окисления +4 и +6. Многие из них имеют нестехиометрический состав с широкой областью гомогенности. Самый известный смешанный оксид U_3O_8 представляет собой порошок черного цвета. При взаимодействии его с кислотами без доступа воздуха образуется смесь солей урана(+4) и уранила:

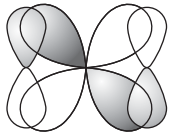
$$U_3O_8 + 4H_2SO_4 \rightarrow 2UO_2SO_4 + U(SO_4)_2 + 4H_2O$$

Кислоты-окислители переводят U_3O_8 в соли уранила:

$$3U_3O_8 + 18HCl + 2HNO_3 \rightarrow 9UO_2Cl_2 + 2NO + 10H_2O$$

Группировка UO_2^{2+} имеет линейное строение, что служит доказательством *sf*-гибридизации атома урана. Благодаря перекрыванию вакантных *f*-орбиталей урана с *p*-орбиталями кислорода возникает дополнительное связывание, причем настолько сильное, что кратность связи приближается к трем:





В растворе линейная группировка UO_2^{2+} дополнена молекулами воды $[UO_2(H_2O)_n]^{2+}$ до пентагональной или гексагональной ($n = 6$) бипирамиды (рис. 25.4).

Ион уранила UO_2^{2+} входит в состав солей, придавая им характерную люминесцирующую желтую окраску. В кристаллах нитрата уранила $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ часть молекул воды в координационной сфере урана замещена на бидентатные нитратные группы. Это соединение, имеющее молекулярное строение $[UO_2(NO_3)_2(H_2O)_2] \cdot 4H_2O$, растворимо не только в воде, но и в органических растворителях и может быть экстрагировано из водного раствора трибутилфосфатом. На этом основан метод отделения урана от других элементов.

Соли уранила в растворах гидролизованы:

$$2UO_2^{2+} + 2H_2O \rightleftarrows [(UO_2)_2(OH)_2]^{2+} + 2H^+$$

Конечный продукт гидролиза — светло-желтый осадок гидроксида уранила $UO_2(OH)_2$. Это вещество построено из слоев, образованных группировками уранила, которые связаны гидроксомостиками таким образом, что у каждого атома урана КЧ = 8. Проявляя амфотерные свойства, осадок растворяется в избытке щелочи, давая уранаты:

$$2UO_2(NO_3)_2 + 6KOH \rightarrow K_2U_2O_7 + 4KNO_3 + 3H_2O$$

Оранжевый осадок диураната калия только по составу и окраске напоминает дихромат. В его структуре нет изолированных диуранат-ионов. Все уранаты состоят из октаэдров UO_6 с двумя сильно укороченными связями U—O; октаэдры UO_6 объединены общими ребрами или вершинами.

При взаимодействии раствора нитрата уранила с фторидом аммония образуется желто-коричневый осадок фторида уранила:

$$UO_2(NO_3)_2 + 2NH_4F \rightarrow UO_2F_2\downarrow + 2NH_4NO_3$$

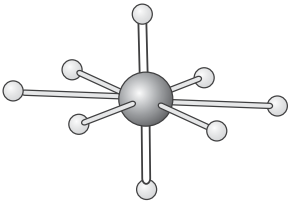


Рис. 25.4. Строение аква-катиона уранила $[UO_2(H_2O)_6]^{2+}$

В воде нерастворимы также сульфид UO_2S (коричневый), гидрофосфат UO_2HPO_4 и карбонат UO_2CO_3 (оба бледно-желтые).

Пероксид водорода осаждает из растворов уранилнитрата светло-желтый осадок гидрата пероксида уранила $UO_4 \cdot nH_2O$ ($n = 2; 4$):

$$UO_2(NO_3)_2 + 2H_2O_2 + H_2O \rightarrow UO_4 \cdot 2H_2O + 2HNO_3$$

При нагревании до 400 °C он разлагается, образуя оксид урана(+6):

$$2UO_4 \cdot 2H_2O \rightarrow 2UO_3 + O_2 + 2H_2O$$

Группировка уранила встречается в очень многих комплексных соединениях. Растворением солей уранила или уранатов в избытке раствора карбоната калия получают карбонатные комплексы (рис. 25.5), играющие важную роль в процессах выделения урана из руды:

$$K_2U_2O_7 + 6K_2CO_3 + 3H_2O \rightarrow 2K_4[UO_2(CO_3)_3] + 6KOH$$

Аналогичным способом получают и тиоцианатный комплекс, в котором атом урана координирует тиоцианатные группы (рис 25.5):

$$K_2U_2O_7 + 10KNCS + 3H_2O \rightarrow 2K_3[UO_2(NCS)_5] + 6KOH$$

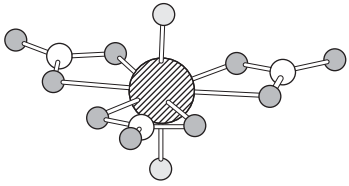
Желтый раствор комплексного ацетата цинка и уранила (цинк-уранилацетат) образуется при смешивании ацетатов цинка и уранила:

$$UO_2(CH_3COO)_2 + Zn(CH_3COO)_2 \rightarrow Zn[UO_2(CH_3COO)_3]_2$$

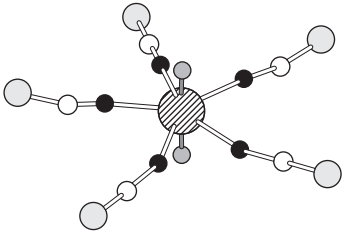
Эта реакция используется в качественном анализе для определения натрия: в присутствии ионов натрия выпадает желтый осадок натрий-цинк-уранилацетата:

$$3Zn[UO_2(CH_3COO)_3]_2 + 2NaCl \rightarrow$$
$$\rightarrow 2NaZn[UO_2(CH_3COO)_3]_3 \cdot 6H_2O\downarrow + ZnCl_2$$

В водном растворе соли уранила устойчивы и могут быть восстановлены только сильными восстановителями, такими как во-



$[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$



$[UO_2(NCS)_5]^{3-}$

Рис. 25.5. Строение комплексов уранила

дород в момент выделения, хлориды олова(+2), ванадия(+2) или хрома(+2):

$$UO_2SO_4 + Zn + 2H_2SO_4 \rightarrow U(SO_4)_2 + ZnSO_4 + 2H_2O$$

О протекании реакции восстановления свидетельствует изменение окраски раствора с желтой на зеленую.

25.3.3. Соединения урана(+4) и урана(+3)

Диоксид урана UO_2 — тугоплавкий ($t_{пл}$ 2875 °C) темно-коричневый порошок нестехиометрического состава со структурой типа флюорита. Высокая коррозиционная стойкость позволяет использовать это вещество в качестве ядерного топлива. Его получают восстановлением высшего оксида водородом или угарным газом:

$$UO_3 + CO \xrightarrow{350\ °C} UO_2 + CO_2$$

Для диоксида урана характерны основные свойства: он не реагирует с щелочами, но растворяется в кислотах:

$$UO_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow U(SO_4)_2 + 2H_2O$$

В водных растворах солей урана(+4) присутствуют аква-ионы $[U(H_2O)_8]^{4+}$, придающие растворам зеленую окраску. Соли U(+4) в воде гидролизуются сильнее, чем аналогичные соли тория(+4), что объясняется актиноидным сжатием. В присутствии щелочей осаждается зеленый гидроксид урана(+4), обладающий основными свойствами:

$$U(SO_4)_2 + 4NaOH + (x - 2)H_2O \rightarrow UO_2 \cdot x\,H_2O\downarrow + 2Na_2SO_4$$

При введении в раствор сульфата урана(+4) фторид-ионов в осадок выпадает светло-зеленый тетрафторид урана, нерастворимый в воде:

$$U(SO_4)_2 + 4KF \rightarrow UF_4\downarrow + 2K_2SO_4$$

Малорастворимы в воде фосфаты урана(+4) $U(PO_3)_4$ и UP_2O_7, а также сульфид US_2.

Соединения урана(+4) проявляют восстановительные свойства. Они легко окисляются кислородом воздуха:

$$2UCl_4 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2UO_2Cl_2 + 4HCl$$

и обесцвечивают подкисленный раствор перманганата калия:

$$5U(SO_4)_2 + 2KMnO_4 + 2H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow 5UO_2SO_4 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 2H_2SO_4$$

Путем катодного восстановления солей уранила или урана(+4) удается получить ионы урана(+3):

$$2U(SO_4)_2 + H_2O \rightarrow U_2(SO_4)_3 + {}^1/_2\,O_2 + H_2SO_4$$

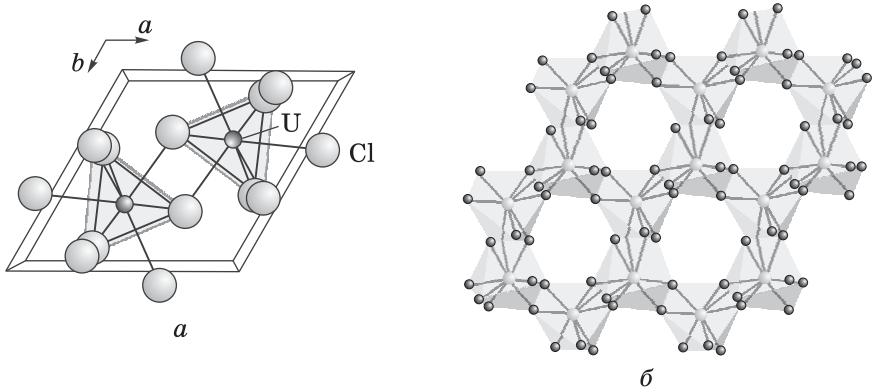


Рис. 25.6. Трихлорид урана: элементарная ячейка и фрагмент структуры

Пурпурные растворы содержат нонааква-ионы $[U(H_2O)_9]^{3+}$; в этих растворах происходит постепенное разложение воды с выделением водорода.

В сернокислой среде в присутствии ионов аммония кристаллизуется двойной сульфат $(NH_4)U(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, в котором у урана КЧ = 9.

Взаимодействием металлического урана с сухим хлороводородом получен оливково-зеленый трихлорид UCl_3 ($t_{пл}$ 837 °C). Он имеет полимерную структуру, в которой атомы урана соединены в каркас мостиковыми атомами хлора, причем каждый атом урана окружен девятью атомами хлора, находящимися в вершинах тригональной трехшапочной призмы (рис. 25.6). В структурном типе UCl_3 кристаллизуются многие тригалогениды 4*f*- и 5*f*-элементов, а также большинство гидроксидов лантаноидов.

Соединения урана(+3) — мощные восстановители.

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ 3

ЧАСТЬ I. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ 5

1. Основы химической термодинамики 6
1.1. Первый закон термодинамики. Закон Гесса. Энтальпийные диаграммы. Зависимость энтальпии от температуры. Теплоемкость 6
1.2. Энтропия. Второй закон термодинамики. Энергия Гиббса. Критерий самопроизвольности процесса 14
1.3. Реальные условия. Константа равновесия 23
1.4. Фазовые равновесия 27
1.5. Равновесия в растворах. Кислотно-основные равновесия 38
1.6. Окислительно-восстановительные реакции 53

2. Основы химической кинетики 64

3. Строение атома 72
3.1. Атом как понятие 72
3.2. Модель строения атома. Уравнение Шрёдингера 73
3.3. Орбитали. Квантовые числа 74
3.4. Электроны на орбиталях 77
3.5. Характеристические свойства атомов 80
3.6. Строение атомного ядра. Превращения атомов 84

4. Химическая связь 87
4.1. Природа химической связи 87
4.2. Ковалентная связь 89
4.3. Метод валентных связей 92
4.4. Гибридизация 94
4.5. Гипервалентные и электронно-дефицитные молекулы 97
4.6. Резонансные структуры 98
4.7. Ограничения метода валентных связей 99
4.8. Теория взаимного отталкивания электронных пар. Метод Гиллеспи 99
4.9. Основы метода молекулярных орбиталей 102
4.10. Гомоатомные молекулы элементов второго периода . . 105

4.11. Гетероатомные молекулы элементов второго периода 108
4.12. Ионная связь 110
4.13. Водородная связь 112
4.14. Вандерваальсовы силы 115

5. Периодический закон и Периодическая система элементов Д. И. Менделеева 118
5.1. Химический элемент. Понятие 118
5.2. Периодическая система элементов Менделеева. История открытия 118
5.3. Современная Периодическая система химических элементов 120
5.4. Периодичность свойств химических элементов 123
5.5. Тенденции, связанные с периодичностью. Элементы и простые вещества 127
5.6. Тенденции, связанные с периодичностью. Химические соединения 131
5.7. Распространенность элементов 136

6. Координационные соединения 140
6.1. Основные понятия и определения 140
6.2. Изомерия 144
6.3. Строение комплексных соединений 147
6.4. Теория кристаллического поля 149
6.5. Метод молекулярных орбиталей для описания комплексных соединений 156
6.6. Устойчивость комплексов 159
6.7. Полиядерные комплексы, кластеры и полиоксометаллаты 162

7. Кристаллическое и электронное строение твердых тел . . 167
7.1. Общие понятия 167
7.2. Кристаллическая структура твердых тел 167
7.3. Структурные типы 170
7.4. Дефекты и нестехиометрия 173
7.5. Зонная структура твердого тела 175
7.6. Металлы, полупроводники и диэлектрики 178

ЧАСТЬ II. ХИМИЯ НЕПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ 181

8. Водород 182
8.1. Общая характеристика 182
8.2. Простое вещество 183
8.2.1. Физические свойства 183

8.2.2. Химические свойства 184
8.2.3. Получение и применение 186
8.3. Гидриды 188
8.4. Соединения водорода с кислородом 189
8.4.1. Вода 189
8.4.2. Пероксид водорода 192
8.4.3. Другие соединения 193

9. Элементы первой группы 195
9.1. Общая характеристика 195
9.2. Химия лития 197
9.3. Простые вещества 199
9.3.1. Получение и применение 199
9.3.2. Физические свойства 200
9.3.3. Химические свойства 201
9.4. Соединения с кислородом 204
9.5. Гидроксиды 206
9.6. Соли и комплексные соединения щелочных металлов 207

10. Элементы второй группы 212
10.1. Общая характеристика 212
10.2. Сходство и различие между бериллием и алюминием 215
10.3. Простые вещества 216
10.3.1. Физические свойства 216
10.3.2. Химические свойства. Получение металлов . 217
10.4. Соединения с кислородом 218
10.5. Гидроксиды 219
10.6. Соли и комплексные соединения 221

11. Элементы 13 группы 227
11.1. Общая характеристика 227
11.2. Простые вещества 230
11.2.1. Физические свойства 230
11.2.2. Химические свойства 231
11.2.3. Получение 234
11.3. Соединения с водородом и металлами 235
11.4. Оксиды, гидроксиды, соли и комплексные соединения 239
11.5. Соединения с галогенами и азотом 247

12. Элементы 14 группы 251
12.1. Общая характеристика 251
12.2. Простые вещества 254

12.2.1. Физические свойства 254
12.2.2. Химические свойства 257
12.2.3. Получение 259
12.3. Соединения с металлами 260
12.4. Водородные соединения и высшие галогениды 261
12.5. Оксиды, гидроксиды, соли, комплексные соединения 263
12.6. Углерод 263
12.7. Кремний 266
12.8. Германий 269
12.9. Олово 271
12.10. Свинец 273
12.11. Сульфиды и тиосоли германия, олова, свинца . . . 276

13. Элементы 15 группы 278
13.1. Общая характеристика 278
13.2. Простые вещества 281
13.2.1. Физические свойства 281
13.2.2. Химические свойства 283
13.2.3. Получение 285
13.3. Водородные соединения 286
13.4. Галогениды 293
13.5. Кислородсодержащие соединения 296
13.6. Сульфиды и тиосоли мышьяка, сурьмы и висмута 321

14. Элементы 16 группы 324
14.1. Общая характеристика 324
14.2. Простые вещества 326
14.2.1. Физические свойства 326
14.2.2. Химические свойства 331
14.2.3. Получение 334
14.3. Водородные соединения 334
14.4. Галогениды, оксогалогениды, нитриды 338
14.5. Соединения с кислородом 340

15. Элементы 17 группы 351
15.1. Общая характеристика 351
15.2. Простые вещества 353
15.2.1. Физические свойства. Льюисова кислотность 353
15.2.2. Химические свойства 355
15.2.3. Получение галогенов 359
15.3. Галогеноводороды и галогениды 360

15.4. Соединения с кислородом 365
15.5. Межгалогенные соединения 373
15.6. Псевдогалогены и родственные соединения 375

16. Химия элементов 18 группы 377
16.1. Общая характеристика 377
16.2. Простые вещества 379
16.2.1. Физические свойства 379
16.2.2. Химические свойства. Фториды ксенона . . . 380

ЧАСТЬ III. ХИМИЯ ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ. 385

17. Элементы четвертой группы 386
17.1. Общая характеристика 386
17.2. Простые вещества 387
17.2.1. Физические свойства 387
17.2.2. Химические свойства 388
17.2.3. Получение и применение 389
17.3. Соединения элементов четвертой группы в степени окисления +4 390
17.3.1. Диоксиды 390
17.3.2. Гидроксиды 391
17.3.3. Галогениды 394
17.4. Соединения элементов группы титана в низких степенях окисления 396

18. Элементы пятой группы 398
18.1. Общая характеристика 398
18.2. Простые вещества 400
18.2.1. Физические свойства 400
18.2.2. Химические свойства 400
18.2.3. Получение 401
18.3. Соединения элементов пятой группы в высшей степени окисления 402
18.4. Соединения ванадия в низких степенях окисления 409
18.5. Соединения ниобия и тантала в низких степенях окисления 412

19. Элементы шестой группы 415
19.1. Общая характеристика 415
19.2. Простые вещества 417
19.2.1. Физические свойства 417
19.2.2. Химические свойства 417
19.2.3. Получение и применение 418

19.3. Кислородные соединения элементов шестой группы в степени окисления +6 420
19.4. Кислородные соединения элементов шестой группы в степенях окисления +4 и +5 431
19.5. Кислородные соединения элементов шестой группы в степени окисления +3 434
19.6. Кислородные соединения элементов шестой группы в степени окисления +2 438
19.7. Галогениды и оксогалогениды 440

20. Элементы седьмой группы 444
20.1. Общая характеристика 444
20.2. Простые вещества 446
20.2.1. Физические свойства 446
20.2.2. Химические свойства 447
20.2.3. Получение и применение 448
20.3. Общий обзор кислородных соединений марганца. Оксиды 449
20.4. Кислородные соединения элементов седьмой группы в высшей степени окисления 452
20.5. Соединения марганца в степени окисления +5 и +6 454
20.6. Соединения марганца в степени окисления +4 456
20.7. Соединения марганца в степени окисления +3 458
20.8. Соединения марганца в степени соединения +2 460
20.9. Галогениды металлов седьмой группы. Соединения технеция и рения в низких степенях окисления . . . 462

21. Элементы восьмой, девятой и десятой групп 466
21.1. Общая характеристика 466
21.2. Простые вещества 469
21.2.1. Физические свойства 469
21.2.2. Химические свойства 472
21.2.3. Получение 474
21.2.4. Применение 476
21.3. Соединения элементов восьмой группы 477
21.3.1. Высокие степени окисления 477
21.3.2. Степень окисления +3 480
21.3.3. Степень окисления +2 485
21.4. Соединения элементов девятой группы 488
21.4.1. Соединения кобальта, родия и иридия в высоких степенях окисления 488
21.4.2. Степень окисления +3 491
21.4.3. Степень окисления +2 495
21.4.4. Степень окисления +1 497

21.5. Соединения металлов десятой группы 499
21.5.1. Степень окисления +4 499
21.5.2. Степень окисления +3 502
21.5.3. Степень окисления +2 503
21.6. Карбонилы и карбонильные комплексы металлов 8–10 групп 511

22. Элементы 11 группы 513
22.1. Общая характеристика. 513
22.2. Простые вещества 515
22.2.1. Физические свойства 515
22.2.2. Химические свойства 516
22.2.3. Получение 518
22.2.4. Применение 519
22.3. Соединения меди, серебра и золота в высоких степенях окисления 519
22.4. Соединения меди, серебра и золота в степени окисления +3 520
22.5. Соединения меди, серебра и золота в степени окисления +2 524
22.6. Соединения меди, серебра и золота в степени окисления +1 529

23. Элементы 12 группы 535
23.1. Общая характеристика 535
23.2. Простые вещества. 536
23.2.1. Физические свойства 536
23.2.2. Химические свойства 537
23.2.3. Получение 539
23.2.4. Применение 539
23.3. Соединения элементов 12 группы в степени окисления +2 540
23.4. Соединения элементов 12 группы в степени окисления +1 546

24. Редкоземельные элементы 549
24.1. Общая характеристика третьей группы 549
24.2. Простые вещества и соединения элементов третьей группы 550
24.3. Общая характеристика лантаноидов 553
24.4. Простые вещества лантаноиды 556
24.4.1. Физические свойства 556
24.4.2. Химические свойства 558
24.4.3. Получение 558
24.4.4. Применение 559

24.5. Соединения лантаноидов в степени окисления +3 .. 560
24.6. Соединения РЗЭ в степени окисления +4 563
24.7. Соединения РЗЭ в степени окисления +2 565

25. Актиноиды 567
25.1. Общая характеристика 567
25.2. Химия тория 571
25.3. Химия урана 573
25.3.1. Свойства простого вещества 573
25.3.2. Соединения урана(+6) 574
25.3.3. Соединения урана(+4) и урана(+3) 577

СОВРЕМЕННАЯ ФОРМА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЫ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

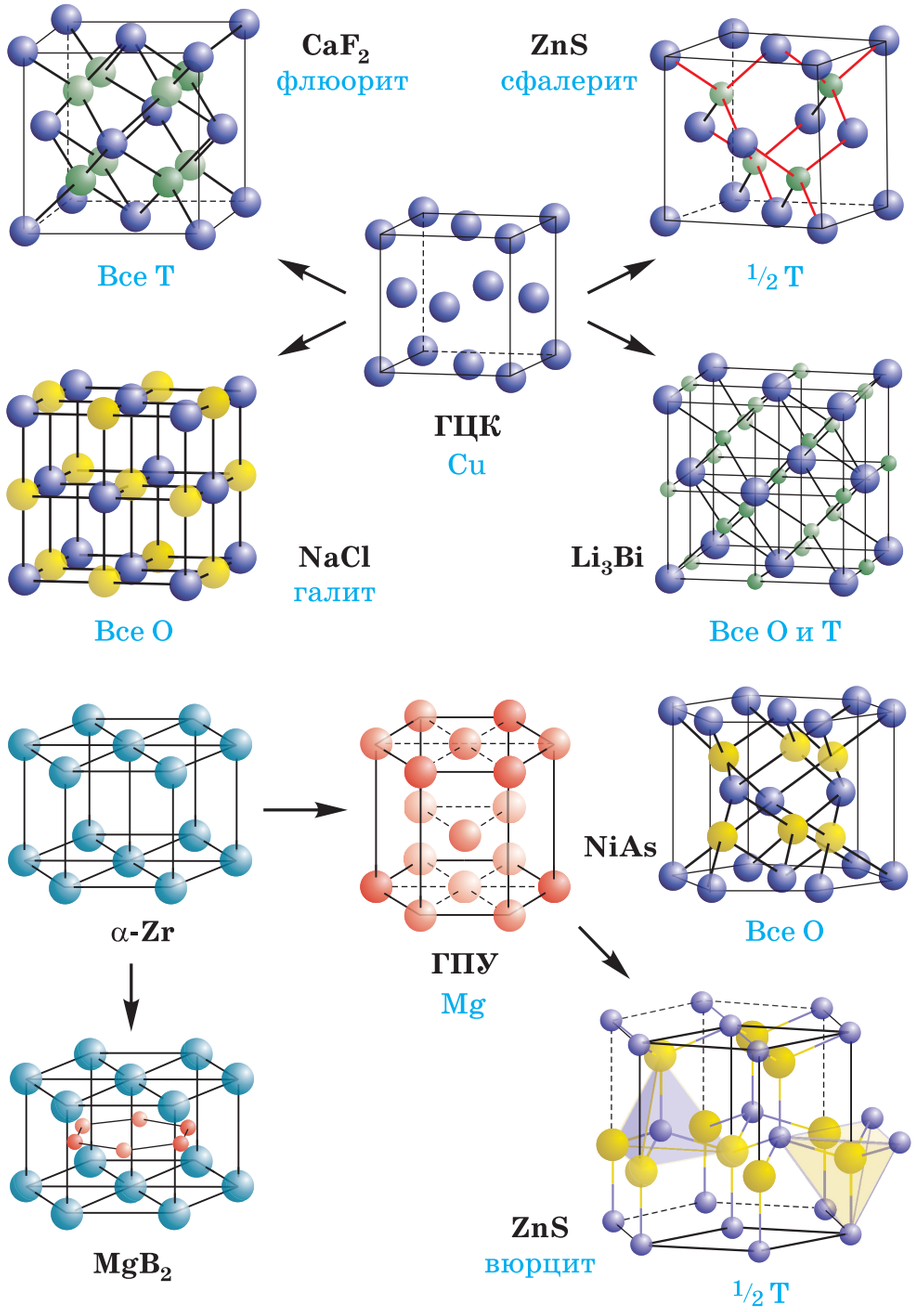
H – *s*-элементы
B – *p*-элементы
V – *d*-элементы
U – *f*-элементы

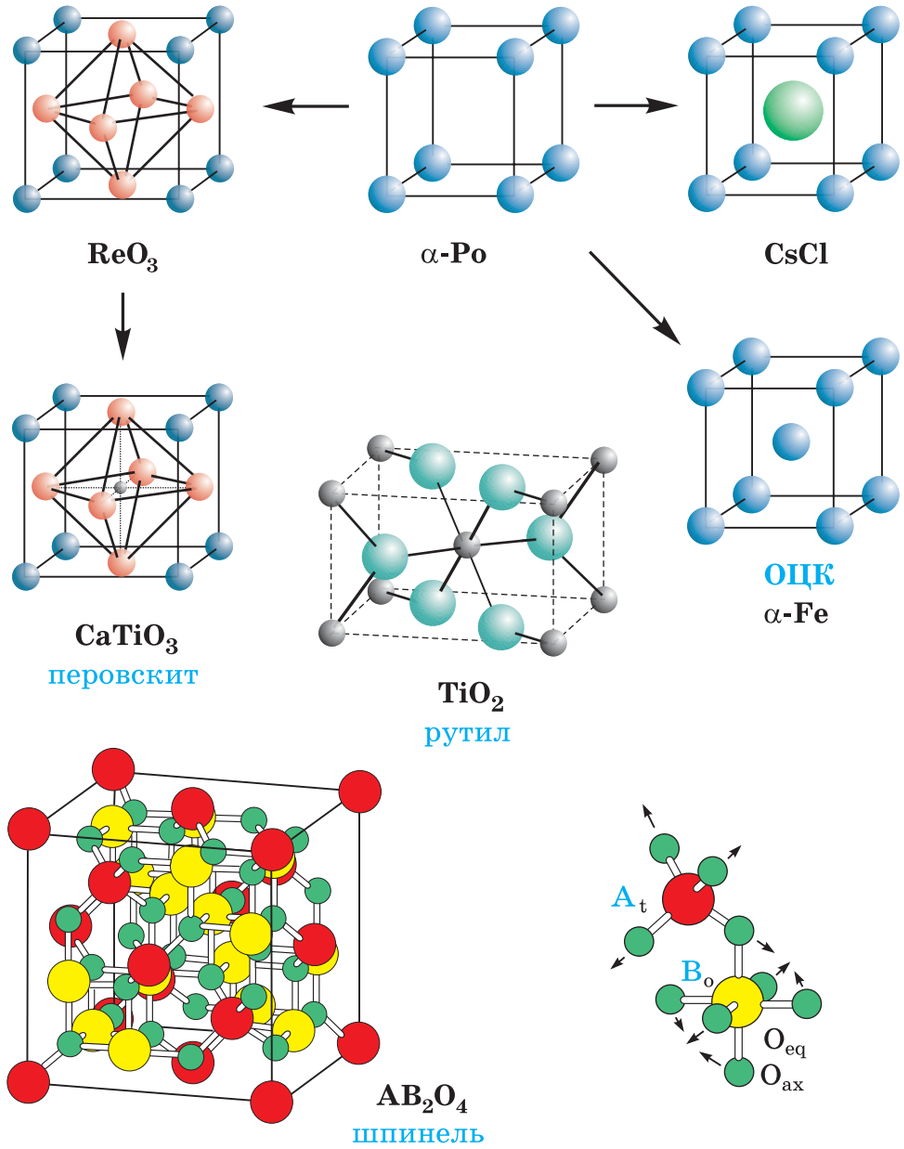
ПОРЯДКОВЫЙ НОМЕР
3 Li ЛИТИЙ 6,941
ОТНОСИТЕЛЬНАЯ АТОМНАЯ МАССА

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 H ВОДОРОД 1,00794																	2 He ГЕЛИЙ 4,002602
2	3 Li ЛИТИЙ 6,941	4 Be БЕРИЛЛИЙ 9,012182											5 B БОР 10,821	6 C УГЛЕРОД 12,011	7 N АЗОТ 14,00674	8 O КИСЛОРОД 15,9994	9 F ФТОР 18,9984032	10 Ne НЕОН 20,1797
3	11 Na НАТРИЙ 22,989778	12 Mg МАГНИЙ 24,3050											13 Al АЛЮМИНИЙ 26,981539	14 Si КРЕМНИЙ 28,0855	15 P ФОСФОР 30,973762	16 S СЕРА 32,066	17 Cl ХЛОР 35,457	18 Ar АРГОН 39,948
4	19 K КАЛИЙ 39,0983766	20 Ca КАЛЬЦИЙ 40,078	21 Sc СКАНДИЙ 44,955910	22 Ti ТИТАН 47,867	23 V ВАНАДИЙ 50,9415	24 Cr ХРОМ 51,9961	25 Mn МАРГАНЕЦ 54,93805	26 Fe ЖЕЛЕЗО 55,845	27 Co КОБАЛЬТ 58,93320	28 Ni НИКЕЛЬ 58,6934	29 Cu МЕДЬ 63,546	30 Zn ЦИНК 65,38	31 Ga ГАЛЛИЙ 69,723	32 Ge ГЕРМАНИЙ 72,630	33 As МЫШЬЯК 74,92159	34 Se СЕЛЕН 78,971	35 Br БРОМ 79,904	36 Kr КРИПТОН 83,798
5	37 Rb РУБИДИЙ 85,4678	38 Sr СТРОНЦИЙ 87,62	39 Y ИТТРИЙ 88,90584	40 Zr ЦИРКОНИЙ 91,224	41 Nb НИОБИЙ 92,90637	42 Mo МОЛИБДЕН 95,95	43 Tc ТЕХНЕЦИЙ 98	44 Ru РУТЕНИЙ 101,07	45 Rh РОДИЙ 102,90550	46 Pd ПАЛЛАДИЙ 106,42	47 Ag СЕРЕБРО 107,8682	48 Cd КАДМИЙ 112,414	49 In ИНДИЙ 114,818	50 Sn ОЛОВО 118,710	51 Sb СУРЬМА 121,760	52 Te ТЕЛЛУР 127,60	53 I ИОД 126,90447	54 Xe КСЕНОН 131,293
6	55 Cs ЦЕЗИЙ 132,9055	56 Ba БАРИЙ 137,327	57 La ЛАНТАН 138,9055	72 Hf ГАФНИЙ 178,49	73 Ta ТАНТАЛ 180,9479	74 W ВОЛЬФРАМ 183,84	75 Re РЕНИЙ 186,207	76 Os ОСМИЙ 190,23	77 Ir ИРИДИЙ 192,217	78 Pt ПЛАТИНА 195,084	79 Au ЗОЛОТО 196,96657	80 Hg РТУТЬ 200,592	81 Tl ТАЛЛИЙ 204,3833	82 Pb СВИНЕЦ 207,2	83 Bi ВИСМУТ 208,98040	84 Po ПОЛОНИЙ [209]	85 At АСТАТ [210]	86 Rn РАДОН [222]
7	87 Fr ФРАНЦИЙ [223]	88 Ra РАДИЙ [226]	89 Ac АКТИНИЙ [227]	104 Rf РЕЗЕРФОРДИЙ [267]	105 Db ДУБНИЙ [268]	106 Sg СИБОРГИЙ [269]	107 Bh БОРИЙ [270]	108 Hs ХАССИЙ [270]	109 Mt МЕЙТНЕРИЙ [278]	110 Ds ДАРМШТАДТИЙ [281]	111 Rg РЕНТГЕНИЙ [282]	112 Cn КОПЕРНИЦИЙ [285]	113 Nh НИХОНИЙ [286]	114 Fl ФЛЕРОВИЙ [289]	115 Mc МОСКОВИЙ [289]	116 Lv ЛИВЕРМОРИЙ [293]	117 Ts ТЕННЕССИН [294]	118 Og ОГАНЕСОН [294]

ЛАНТАНОИДЫ	58 Ce ЦЕРИЙ 140,116	59 Pr ПРАЗЕОДИМ 140,90766	60 Nd НЕОДИМ 144,242	61 Pm ПРОМЕТИЙ [145]	62 Sm САМАРИЙ 150,36	63 Eu ЕВРОПИЙ 151,964	64 Gd ГАДОЛИНИЙ 157,25	65 Tb ТЕРБИЙ 158,92534	66 Dy ДИСПРОЗИЙ 162,50	67 Ho ГОЛЬМИЙ 164,930	68 Er ЭРБИЙ 167,259	69 Tm ТУЛЛИЙ 168,93421	70 Yb ИТТЕРБИЙ 173,045	71 Lu ЛЮТЕЦИЙ 174,967
АКТИНОИДЫ	90 Th ТОРИЙ 232,0377	91 Pa ПРОТАКТИНИЙ 231,03588	92 U УРАН 238,0289	93 Np НЕПТУНИЙ [237]	94 Pu ПЛУТОНИЙ [244]	95 Am АМЕРИЦИЙ [243]	96 Cm КЮРИЙ [247]	97 Bk БЕРКЛИЙ [247]	98 Cf КАЛИФОРНИЙ [251]	99 Es ЭЙНШТЕЙНИЙ [252]	100 Fm ФЕРМИЙ [257]	101 Md МЕНДЕЛЕВИЙ [258]	102 No НОБЕЛИЙ [259]	103 Lr ЛОУРЕНСИЙ [262]

ПЕРИОД
ГРУППА





Тип шпинели	Формула	Атомы в T	Атомы в O	Примеры
прямая	AB_2O_4	A(+2)	B(+3)	$MgAl_2O_4$, $FeCr_2O_4$
обратная	$(AB)BO_4$	A(+2) и 1/2 B(+3)	1/2 B(+3)	$NiFe_2O_4$, Fe_3O_4

Минимальные системные требования определяются соответствующими требованиями программ Adobe Reader версии не ниже 11-й либо Adobe Digital Editions версии не ниже 4.5 для платформ Windows, Mac OS, Android и iOS; экран 10"

Учебное электронное издание

Серия: «Учебник для высшей школы»

Шевельков Андрей Владимирович
Дроздов Андрей Анатольевич
Тамм Марина Евгеньевна

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.
УЧЕБНИК

Ведущий редактор канд. хим. наук *Д. К. Новикова*
Художественный редактор *В. А. Прокудин*
Технический редактор *Т. Ю. Федорова*
Корректор *И. Н. Панкова*
Компьютерная верстка: *Е. Г. Ивлева*

Подписано к использованию 07.11.25.
Формат 145×225 мм

Издательство «Лаборатория знаний»
125167, Москва, проезд Аэропорта, д. 3
Телефон: (499) 157-5272
e-mail: info@pilotLZ.ru, http://www.pilotLZ.ru

Книга, которую вы держите в руках, – это новый учебник по неорганической химии, написанный преподавателями МГУ имени М. В. Ломоносова. Он сочетает краткость и ясность изложения с современным взглядом на актуальные проблемы неорганической химии, демонстрирует ее последние достижения и обозначает вектор развития. Особое внимание в книге уделено закономерностям изменения свойств элементов и их соединений в соответствии с Периодической системой Д. И. Менделеева.

Учебник написан в соответствии с программой курса «Неорганическая химия» для университетов и является составной частью учебно-методического комплекта, включающего практикум и задачник с планами семинарских занятий и вариантами экзаменационных заданий.

Шевельков Андрей Владимирович, профессор, доктор химических наук, заведующий кафедрой неорганической химии химического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова.

Автор более 20 учебных изданий.

Научные интересы: неорганический синтез, кластеры, интерметаллиды, термоэлектрические и магнетокалорические материалы, сверхпроводники, материалы для солнечной энергетики.

Дроздов Андрей Анатольевич, кандидат химических наук, доцент химического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова.

Автор более 20 учебных изданий.

Научные интересы: неорганический синтез, координационная химия, стеклообразные и стеклокерамические материалы, природа окраски стекол, изучение исторических стекол современными физико-химическими методами.

Тамм Марина Евгеньевна, кандидат химических наук, доцент химического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова.

Автор более 15 учебных изданий.

Научные интересы: химия и физика полупроводниковых материалов.