

БАКАЛАВР. АКАДЕМИЧЕСКИЙ КУРС



А. В. Суворов, А. Б. Никольский

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ

ХИМИЯ

Том 2

УЧЕБНИК
6-е издание



УМО ВО
РЕКОМЕНДУЕТ

 **юрайт**
издательство
biblio-online.ru

А. В. Суворов, А. Б. Никольский

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Том 2

УЧЕБНИК ДЛЯ ВУЗОВ

6-е издание, исправленное и дополненное

*Рекомендовано Учебно-методическим отделом высшего образования
в качестве учебника для студентов высших учебных заведений, обучающихся
по естественнонаучным направлениям*

*Рекомендовано Министерством образования Российской Федерации
в качестве учебника для студентов высших учебных заведений*

**Книга доступна
на образовательной платформе «Юрайт» urait.ru,
а также в мобильном приложении «Юрайт.Библиотека»**

Москва ■ Юрайт ■ 2020

УДК 546(075.8)
ББК 24.1я73
С89

Авторы:

Суворов Андрей Владимирович — доктор химических наук, почетный работник высшего профессионального образования Российской Федерации, заслуженный работник высшей школы Российской Федерации, профессор кафедры общей и неорганической химии Института химии Санкт-Петербургского государственного университета;

Никольский Алексей Борисович — профессор, доктор химических наук, заслуженный деятель науки Российской Федерации, почетный работник высшего профессионального образования Российской Федерации, заслуженный работник высшей школы Российской Федерации, заведующий кафедрой общей и неорганической химии Института химии, почетный профессор Санкт-Петербургского государственного университета.

Рецензенты:

Зайцев Б. Е. — доктор химических наук, заведующий кафедрой общей химии Российского университета дружбы народов;

Новоселов Н. П. — доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой общей, неорганической и аналитической химии Ленинградского технологического института холодильной промышленности.

Суворов, А. В.

С89 Общая и неорганическая химия в 2 т. Том 2 : учебник для вузов / А. Б. Никольский, А. В. Суворов. — 6-е изд., испр. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2020. — 378 с. — (Высшее образование). — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-534-09096-3 (ч. 2)

ISBN 978-5-534-09095-6

В учебнике нового типа, рассчитанном прежде всего на формирование химического мышления студентов, системно и точно и в то же время ясно и доступно изложен огромный объем современных общехимических знаний.

На современном уровне рассмотрено учение о химическом процессе с акцентом на катализ и механизм реакций. Прослежена взаимосвязь между электронным строением и химическим поведением веществ, равное внимание уделено химии элементов главных и дополнительных групп. Логичность и популярность изложения материала, оригинальность контрольных вопросов, доступность иллюстраций способствуют усвоению химических знаний и развитию научного мышления.

Учебник состоит из двух томов. Первый том посвящен общехимическим законам, в нем раскрываются вопросы строения вещества, химических систем, учения о химическом процессе, растворы электролитов. Второй том содержит описание свойств химических элементов и их соединений.

Соответствует актуальным требованиям Федерального государственного образовательного стандарта высшего образования.

Предназначен для студентов вузов, учащихся средних специальных учебных заведений, старшеклассников, а также для самостоятельного изучения основ химии.

УДК 546(075.8)

ББК 24.1я73

ISBN 978-5-534-09096-3 (ч. 2)

ISBN 978-5-534-09095-6

© Никольский А. Б., Суворов А. В., 2015

© Никольский А. Б., Суворов А. В., 2018,
с изменениями

© ООО «Издательство Юрайт», 2020

Оглавление

Часть пятая

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ГЛАВНЫХ ПОДГРУПП

Глава 19. Классификация химических соединений	9
<i>Контрольные вопросы</i>	<i>12</i>
Глава 20. Кислород. Оксиды	13
20.1. Кислород	13
20.2. Озон	16
20.3. Оксиды	18
20.4. Вода	21
20.5. Пероксиды и супероксиды	25
20.6. Соединения кислорода в положительных степенях окисления	28
<i>Контрольные вопросы</i>	<i>29</i>
Глава 21. Элементы VII группы — галогены	30
21.1. Получение и физические свойства	31
21.2. Химические свойства	34
21.3. Галогеноводороды	39
21.4. Оксиды галогенов	44
21.5. Кислородные кислоты галогенов	45
21.6. Окислительно-восстановительные реакции оксогоалогенатных анионов в водных растворах	46
21.7. Интергалогениды	51
<i>Контрольные вопросы</i>	<i>52</i>
Глава 22. Элементы VI группы — халькогены	54
22.1. Получение и физические свойства	55
22.2. Химические свойства	56
22.3. Соединения халькогенов с водородом	59
22.4. Оксиды халькогенов	62
22.5. Кислородные кислоты халькогенов	64
22.6. Многообразие кислот серы и его причины	68
22.7. Окислительно-восстановительные реакции халькогенатных ионов в водных растворах	70
22.8. Галогениды халькогенов	73
22.9. Соединения халькогенов друг с другом	75
<i>Контрольные вопросы</i>	<i>75</i>

Глава 23. Элементы V группы	77
23.1. Получение и физические свойства	78
23.2. Химические свойства	80
23.3. Соединения с водородом.....	85
23.4. Оксиды и оксокислоты азота	92
23.5. Химия кислородных производных азота в водных растворах	100
23.6. Оксиды и гидроксопроизводные элементов подгруппы фосфора	106
23.7. Окислительно-восстановительные реакции оксоанионов в водных растворах.....	112
23.8. Галогениды элементов V группы и их производные	114
23.9. Соединения элементов V группы с халькогенами	115
23.10. Соединения элементов V группы друг с другом	115
<i>Контрольные вопросы.....</i>	<i>116</i>
Глава 24. Элементы IV группы	119
24.1. Получение и физические свойства	122
24.2. Химические свойства	124
24.3. Соединения с водородом.....	129
24.4. Оксиды элементов IV группы.....	131
24.5. Гидроксоформы, анионы и катионы	137
24.6. Окислительно-восстановительные превращения в водных растворах	144
24.7. Галогениды и галогенпроизводные элементов IV группы	145
24.8. Соединения с серой и азотом.....	148
24.9. Полиядерные соединения углерода. Органическая химия.....	149
24.10. Полиядерные соединения кремния. Силикаты и силиконы	171
<i>Контрольные вопросы.....</i>	<i>178</i>
Глава 25. Элементы III группы	181
25.1. Получение и физические свойства	182
25.2. Химические свойства	182
25.3. Соединения с водородом.....	186
25.4. Оксиды и гидроксопроизводные	188
25.5. Ионы в водных растворах	191
25.6. Окислительно-восстановительные реакции в водных растворах	192
25.7. Галогениды и другие бинарные соединения	193
25.8. Сплавы и интерметаллические соединения.....	194
<i>Контрольные вопросы.....</i>	<i>197</i>
Глава 26. Элементы I группы — щелочные металлы	199
26.1. Получение и химические свойства.....	200
26.2. Соединения с водородом.....	202
26.3. Соединения с кислородом.....	202
26.4. Гидроксиды.....	203
26.5. Растворы щелочных металлов	204
26.6. Соли щелочных металлов.....	205
<i>Контрольные вопросы.....</i>	<i>206</i>

Глава 27. Элементы II группы	208
27.1. Получение и физические свойства	209
27.2. Химические свойства	210
27.3. Соединения с водородом	212
27.4. Соединения с кислородом	213
27.5. Гидроксиды	213
27.6. Растворы щелочноземельных металлов	214
27.7. Соли щелочноземельных металлов	215
<i>Контрольные вопросы</i>	<i>217</i>
Глава 28. Благородные газы	218
28.1. Получение и физические свойства	218
28.2. Химические свойства	219
<i>Контрольные вопросы</i>	<i>221</i>
Глава 29. Общая характеристика свойств элементов главных подгрупп и их соединений	222
29.1. Характер изменения свойств <i>s</i> - и <i>p</i> -элементов в периодах	223
29.2. Характер изменения свойств <i>s</i> - и <i>p</i> -элементов в группах. Вторичная периодичность и эффект инертной пары	226
29.3. Особенности химии элементов второго периода	231
29.4. Диагональное сходство элементов главных подгрупп	232
29.5. Использование общих закономерностей при рассмотрении свойств соединений элементов главных подгрупп	233
<i>Контрольные вопросы</i>	<i>235</i>

Часть шестая ХИМИЯ ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Глава 30. Введение в химию координационных соединений	238
30.1. Комплексные соединения. Основы координационной теории Вернера	239
30.2. Изомерия комплексных соединений	243
30.3. Особенности электронного строения атомов переходных элементов	246
30.4. Расщепление энергетических уровней <i>d</i> -электронов в поле лигандов. Спектрохимический ряд	247
30.5. Комплексы сильного и слабого поля	251
30.6. Устойчивость комплексных соединений в растворе	254
30.7. Реакции замещения лигандов. Явление транс-влияния	257
30.8. Окислительно-восстановительные свойства комплексных соединений	262
30.9. Кисотно-основные свойства комплексных соединений	264
<i>Контрольные вопросы</i>	<i>265</i>
Глава 31. Первый ряд переходных элементов	267
31.1. Строение атомов. Состояния окисления	268
31.2. Исторические сведения. Содержание в природе	270

31.3. Получение металлов из руд. Химические основы металлургических процессов	272
31.4. Простые вещества, образуемые переходными элементами первого ряда	276
31.5. Оксиды и их гидратные формы.....	281
31.6. Галогениды	287
31.7. Химия водных растворов.....	294
31.8. Комплексные соединения	305
<i>Контрольные вопросы</i>	314
Глава 32. Тяжелые переходные металлы	316
32.1. Содержание в природе	316
32.2. Строение атомов. Состояния окисления.....	319
32.3. Простые вещества	322
32.4. Кислородные соединения	326
32.5. Галогениды	331
32.6. Химия водных растворов. Изо- и гетерополианионы.....	341
32.7. Комплексные соединения	344
<i>Контрольные вопросы</i>	351
Глава 33. Лантаноиды и актиноиды.....	352
33.1. Лантаноиды. Содержание в природе	352
33.2. Строение атомов и причины сходства лантаноидов.....	353
33.3. Лантаноиды. Простые вещества и соединения	354
33.4. Актиниды. Получение. Строение атомов	357
33.5. Химия актиноидов	359
<i>Контрольные вопросы</i>	364
Заключение.....	366
Рекомендуемая литература	368
Приложение I. Схемы стандартных восстановительных потенциалов переходных элементов первого ряда в водных растворах	369
Приложение II. Схемы стандартных восстановительных потенциалов переходных элементов второго и третьего рядов.....	371
Новые издания по дисциплине «Химия» и смежным дисциплинам.....	374

Часть пятая

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

ГЛАВНЫХ ПОДГРУПП

Познакомившись с общими законами химии, перейдем к рассмотрению свойств химических элементов и их соединений на основе периодического закона.

Наши с Вами, читатель, задачи состоят в том, чтобы: 1) в предельно сжатой форме познакомиться с основными, самыми главными свойствами элементов, образуемых ими простых веществ и наиболее важных соединений; 2) увидеть, какие причины обуславливают сходство и различия этих свойств; 3) попытаться объяснить, как законы общей химии определяют свойства и поведение конкретных веществ в конкретных условиях, и, наконец, 4) понять, зачем все это нужно, т. е. где и как используют на практике те или иные вещества, как их строение и свойства связаны с потребительской ценностью.

Какие же свойства мы отнесем к самым главным? Это, во-первых, электронное строение атомов, молекул и кристаллов, которое определяет их пространственную структуру, физические и химические свойства.

Во-вторых, реальная термодинамическая устойчивость и кинетическая реакционная способность, определяющие возможность существования веществ в тех или иных условиях.

В-третьих, кислотно-основные свойства веществ, обозначая этим термином достаточно широкий набор свойств: металл — основные свойства, неметалл — кислотные; оксид растворяется в растворе кислоты — основные свойства, в растворе щелочи — кислотные; гидроксид растворяется в воде и образует щелочной раствор — основные

свойства, кислый раствор — кислотные; элемент образует катион — основные свойства, анион — кислотные и т. д.

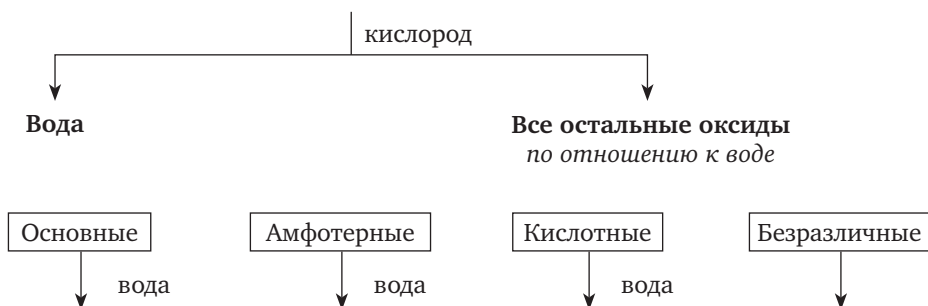
Наконец, в-четвертых, окислительно-восстановительные свойства простых веществ и соединений, которые определяют характер большинства химических процессов.

Глава 19

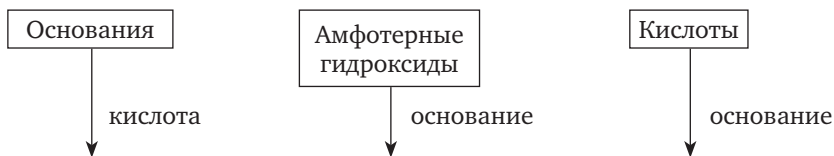
КЛАССИФИКАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

При сопоставлении свойств соединений даже одного элемента, а тем более соединений разных элементов полезно эти свойства сгруппировать. Задолго до открытия периодического закона химии разработали кислородную систему классификации (рис. 19.1).

ЭЛЕМЕНТЫ (МЕТАЛЛЫ И НЕМЕТАЛЛЫ)



Гидроксиды по отношению к воде



Соли по диссоциации в воде



Рис. 19.1. Кислородная классификация соединений

Мы живем на дне океана воздушного и на берегу океана водного. В этих условиях, характеризуя любое вещество, любой материал с химической точки зрения, мы прежде всего выясняем его отношение к кислороду как наиболее реакционноспособной части воздуха и к воде,

поскольку любая открытая для доступа воздуха система непременно включает в свой состав не только кислород, но и воду, хотя бы в виде паров.

При обсуждении свойств какого-либо элемента (обозначим его Э) мы, как правило, поступаем следующим образом.

Во-первых, определяем характер связи между его атомами в простом веществе. По этому признаку элементы делятся на металлы (металлическая связь) и неметаллы (ковалентная связь).

Во-вторых, выясняем отношение элемента к кислороду, т. е. возможность реакции



В зависимости от природы элемента и степени его окисления образующийся оксид ЭO_n может быть основным, кислотным, амфотерным или безразличным. Все эти свойства выявляются по отношению оксидов к воде, которая является совершенно особым оксидом в условиях Земли. На Венере, например, роль воды и ее место среди других оксидов совершенно иные.

Взаимодействуя с водой непосредственно или косвенно, оксиды образуют гидроксиды, которые можно разделить на несколько типов по характеру их диссоциации в воде, а также по другим признакам.

Разумеется, свойства элемента Э не исчерпываются его взаимодействием с кислородом, и, строго говоря, на месте кислорода может стоять любой другой элемент (обозначим его Х). Взаимодействие Э с различными Х приводит к образованию всех возможных бинарных соединений¹, разнообразие свойств которых чрезвычайно велико (рис. 19.2).



Рис. 19.2. Бинарные соединения и их взаимодействие

¹ Бинарными называются соединения, образованные двумя элементами. Оксиды принадлежат к их числу.

В современной химической номенклатуре бинарные соединения, принадлежащие одному классу, принято называть по тому элементу, который имеет большую электроотрицательность и, значит, отрицательную степень окисления, добавляя к его названию суффикс **-ид**: ЭО_n — оксиды, ЭСl_n — хлориды, H_nЭ — гидриды и т. д.

Как очевидно из табл. 3.2 (см. параграф 3.5), электроотрицательность меняется в пределах от 0,86 (Cs) до 4,10 (F).

Если расположить элементы в ряд по возрастанию значений электроотрицательности, то в левой его части окажутся щелочные и щелочноземельные металлы, а закончится ряд наиболее электроотрицательным элементом — фтором:

Cs	Rb	K	Li	Ba	Sr	Na	Лантаноиды	
0,86	0,89	0,91	0,97	0,97	0,99	1,01	1,00—1,15	

Актиноиды	d-элементы	S	C	Cl	N	O	F
1,00—1,20	1,10—1,75	2,44	2,50	2,93	3,07	3,50	4,10

Элементы с минимальными значениями электроотрицательности в соединениях с любыми другими элементами будут иметь положительные степени окисления. В водных растворах эти элементы существуют только в форме катионов.

Исходя из концепции электроотрицательности, отсутствуют такие элементы, с которыми цезий, крайний левый член ряда, мог бы образовывать «цезиды» с отрицательной степенью окисления цезия, но он может образовывать соединения типа «...ид цезия» с любым другим элементом: например, оксид цезия, сульфид цезия, карбид цезия и т. д. Во всех соединениях цезий будет находиться в положительной степени окисления.

Чем больше электроотрицательность элемента, тем меньше число партнеров, в соединениях с которыми он может проявлять положительные степени окисления.

Очевидно, что элемент, обладающий максимальной электроотрицательностью, — фтор — не имеет партнера, с которым он мог бы образовать соединение с положительной степенью окисления типа «...ид фтора». Во всех бинарных соединениях фтор находится в отрицательной степени окисления, и все они относятся только к одному классу — фторидов.

Далее из рассмотрения ряда очевидно, что первые пять элементов Cs — Ba имеют очень близкие значения электроотрицательности (0,97 для Ba и 0,86 для Cs). Значит, характер связи этих элементов с каким-либо другим, например с кислородом, будет практически одинаков.

Наоборот, для последних пяти элементов ряда разность между значениями электроотрицательности очень велика (2,5 для C и 4,1 для F). Следовательно, характер связи этих элементов с каким-либо другим, например кальцием, будет заметно различаться.

Особенно существенно различие в характере связи в соединениях высокоэлектроотрицательных элементов друг с другом. Например, в соединениях SCl_x электронные пары, образующие связь, смещены к хлору, а в соединениях ClF_x — от хлора. Поэтому соединения SCl_x относятся к классу хлоридов, а ClF_x — к классу фторидов.

Высокоэлектроотрицательные элементы — элементы главных подгрупп периодической системы — участвуют в образовании наименьшего числа классов бинарных соединений: фтор образует только фториды, кислород — оксиды, но соединения кислорода должны быть и в классе фторидов; соединения хлора помимо класса хлоридов должны быть в классах оксидов и фторидов и т. д.

Рассмотрение свойств химических элементов на основании периодического закона с позиций электроотрицательности элементов удобно начинать с VII группы, в которой расположен наиболее электроотрицательный элемент — фтор, так как элементы этой группы должны участвовать в образовании наименьшего числа классов соединений. Однако разумно сделать одно исключение: учитывая совершенно особую роль кислорода в земных условиях, начать химию элементов с рассмотрения свойств кислорода.

Контрольные вопросы

1. Чем обусловлен приоритет кислородной классификации элементов над другими?
2. Существуют многочисленные соединения, которые можно считать представителями фторной классификации. Попробуйте составить схему такой классификации, исходя из F как аналога кислорода и HF как аналога H_2O . Имейте в виду, что в дальнейшем Вы будете встречаться с реальными представителями этой системы. Например, H_2SiF_6 .
3. Исходя из данных по электроотрицательности, как бы Вы назвали соединения, существующие в системах Cs—Na состава 1 : 2 и Na — Ba состава 2 : 1? Напишите формулы этих соединений.
4. Каков второй элемент в ...иде кислорода?

Глава 20

КИСЛОРОД. ОКСИДЫ

20.1. Кислород

В основном состоянии атом кислорода имеет электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^4$ с двумя неспаренными p -электронами. Ядро атома кислорода включает восемь протонов и от 8 до 10 нейтронов, что соответствует трем природным изотопам ^{16}O (99,76%), ^{17}O (0,04%) и ^{18}O (0,20%). Изотоп ^{18}O широко используется при изучении механизмов реакций кислородных соединений и их структурных характеристик.

В природе кислород находится как в свободном состоянии в атмосфере (объемная доля O_2 в воздухе 21%, массовая — 23%), так и в виде соединений, из которых наиболее важным является вода. Массовая доля кислорода в чистой воде 88,81%, в Мировом океане с учетом растворенных солей его содержание несколько меньше — около 86% от массы океана. Земная кора в значительной степени состоит из оксидов и солей кислородсодержащих кислот, так что массовая доля кислорода в ней составляет около 47%. Общее содержание кислорода в атмосфере, гидросфере и литосфере оценивается в 50% (по массе).

При стандартных условиях (напомним: $T = 298 \text{ K}$, $P = 101 \text{ кПа}$) термодинамически устойчивая форма существования кислорода — обычный молекулярный кислород. Кроме этой формы кислород образует еще одно простое вещество — озон, а в некоторых случаях — атомарный кислород.

Молекулярный кислород O_2 — бесцветный газ без запаха и вкуса. При глубоком охлаждении под давлением он конденсируется в бледно-голубую жидкость, которая при -219°C образует голубые кристаллы. Кислород мало растворим в воде, но все же достаточно, чтобы обеспечить жизнь водному растительному и животному миру. Физические константы кислорода представлены в табл. 22.1. Молекула O_2 — единственная при стандартных условиях двухатомная молекула с четным числом электронов, обладающая парамагнетизмом. Ее магнитный момент (2,84 μ) обусловлен наличием двух неспаренных электронов. Термохимические, спектральные и другие методы исследования свидетельствуют о достаточно прочной связи атомов в молекуле O_2 , энергия которой по порядку значения (494 кДж/моль) соответствует кратности связи, близкой к 2.

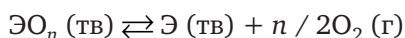
Метод молекулярных орбиталей достаточно точно описывает свойства молекулы O_2 (см. параграф 4.4).

Получение кислорода в промышленности в настоящее время осуществляется путем фракционной перегонки сжиженного воздуха, т. е. фактически очисткой природного «самородного» кислорода от примесей. Хранят кислород в стальных баллонах при давлении 15 000 кПа (150 атм).

В лабораторных условиях кислород получают, как правило, термическим разложением некоторых веществ.

Рассмотрим с позиций термодинамики возможность получения кислорода при разложении оксидов. Взаимодействие кислорода с большинством элементов протекает с выделением теплоты (экзотермический процесс). Следовательно, разложение оксидов является процессом эндотермическим.

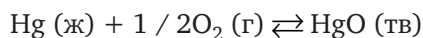
Получение кислорода в условиях газофазной реакции обычно неудобно из-за смещения равновесия при охлаждении (см. разд. 6.5), поэтому желательно, чтобы все вещества, кроме кислорода, были в жидком или, что лучше, твердом состоянии. Любое равновесие вида



для которого $\Delta H > 0$ и $\Delta S > 0$, при повышении температуры должно все больше смещаться вправо. Равновесное давление кислорода зависит от природы Э и температуры. В лабораторных условиях удобно получать кислород при температурах от 100 до 500°C и его равновесном давлении, близком к атмосферному. Ниже приведены значения температур, при которых равновесное давление кислорода над некоторыми оксидами равно атмосферному, °C:

Ag_2O	→	Ag	182	Pb_3O_4	→	PbO	590
PbO_2	→	Pb_3O_4	344	BaO_2	→	BaO	800
HgO	→	Hg	480	CuO	→	Cu_2O	1200
MnO_2	→	Mn_3O_4	500	Fe_2O_3	→	Fe_3O_4	1470

На практике наиболее удобными оказались два равновесия:



Первое равновесие использовалось еще в работах Шееле, Пристли и Лавуазье, которые окисляли ртуть, нагревая ее в колбе с воздухом, а затем при более высокой температуре разлагали образовавшийся оксид, получая чистый кислород.

Второе равновесие в прошлом веке использовалось при промышленном получении чистого кислорода. Нагревая BaO в железной трубе при

≈ 500°C в токе воздуха, получали BaO₂, а затем, отключив подачу воздуха и повысив температуру до 800°C, получали ток чистого кислорода. Процесс мог быть повторен многократно.

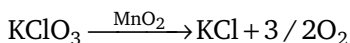
Помимо оксидов существует несколько солей, термическое разложение которых позволяет достаточно просто получать кислород. Укажем три реакции.



Реакция идет медленно при ≈ 400°C, выше температуры плавления исходной соли.



При температуре 300—350°C реакция идет количественно и удобна для получения небольших и точно определенных объемов кислорода.



Реакция спокойно протекает при 250—300°C, но только в присутствии катализатора — MnO₂.

Во всех приведенных реакциях окисление связанного кислорода происходит одним из элементов, входящих в состав соли: азотом(V), марганцем(VII), хлором(V).

Химические свойства кислорода и его валентные возможности в реакциях обусловлены наличием в атоме двух неспаренных электронов и двух неподеленных электронных пар. Число орбиталей, образующих валентную оболочку, равно 4, поэтому координационное число кислорода не может превышать 4. Обычно оно равно 1 или 2.

Наличие двух неспаренных электронов позволяет кислороду образовывать две ковалентные связи, которые делятся на два типа: кратные связи с одним атомом Э=О и одинарные с двумя атомами Э—О—Э. В последнем случае атом кислорода выступает в роли мостика, связывающего два атома Э.

Наличие в электронной оболочке двух неподеленных пар позволяет атому кислорода в соединениях выступать в роли донора одной из них. Наиболее важным из продуктов такого взаимодействия является ион гидроксония H₃O⁺, образующийся по реакции



При обсуждении геометрической структуры кислородсодержащих соединений и написании их графических формул необходимо иметь в виду, что, несмотря на потенциальную возможность, кислород, в отличие от серы, не образует устойчивых цепей. За исключением озона O₃, озонидного аниона O₃⁻ и некоторых фторидов кислорода, не существует соединений, в которых друг с другом было бы связано больше двух атомов кислорода.

Из-за высокой прочности связи атомов в молекуле O_2 энергия активации реакций с участием кислорода оказывается слишком большой для того, чтобы при комнатной (и близкой к ней) температуре эти реакции протекали с высокой скоростью. Поэтому реакционная способность кислорода при стандартных условиях мала и для осуществления реакций необходимо присутствие катализаторов. Одним из эффективных катализаторов реакций окисления является вода.

Мы уже говорили, что по электроотрицательности кислород уступает только фтору. Поэтому со всеми элементами кислород образует сильнополярные связи. Из-за наложения дополнительного электростатического слагаемого энергия разрыва полярных связей, как правило, больше, чем полусумма энергий разрыва исходных неполярных связей. Например, энергии разрыва связей в неполярных молекулах H_2 и O_2 составляют 432 и 494 кДж/моль. Если учесть, что в молекуле O_2 связь кратная, то полусумма энергий разрыва исходных связей $(432 + 247) / 2$ равна 340 кДж/моль. Это значение на 116 кДж меньше, чем энергия разрыва связи ОН, равная 456 кДж/моль. Упрочнение полярных связей — одна из причин того, что с подавляющим большинством элементов кислород реагирует экзотермически. С повышением температуры скорость реакций растет, и во многих случаях они переходят в режим горения, т. е. быстрой реакции, сопровождающейся выделением энергии не только в виде теплоты, но и в виде света.

За исключением золота, серебра, пяти галогенов и шести благородных газов, все остальные элементы непосредственно реагируют с кислородом, хотя многие металлы при обычных условиях реагируют только на поверхности с образованием прочной пленки оксида, предохраняющей металл от дальнейшего окисления.

Соединения с кислородом элементов, не реагирующих с ним непосредственно, в большинстве случаев получаются косвенным путем. Не получены соединения с кислородом только трех благородных газов: гелия, неона и аргона.

Высокая электроотрицательность кислорода приводит к тому, что в любых реакциях (кроме реакций с фтором и фторидами), в которых свободный кислород переходит в соединения, его степень окисления из нулевой становится отрицательной. Это означает, что в обычной химической практике свободный кислород как реагент может выступать только в роли окислителя и в процессе реакции всегда восстанавливается. Наоборот, получение свободного кислорода из соединений всегда связано с его окислением.

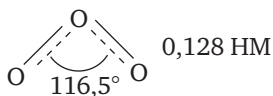
20.2. Озон

Озон O_3 — еще одно простое вещество, которое образует элемент кислород.

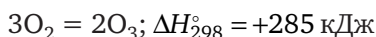
Существование элементов в виде двух или нескольких простых веществ называется аллотропией, а сами простые вещества — алло-

тропными модификациями. Аллотропия — частный случай полиморфизма, она характерна для многих элементов — серы, фосфора, углерода, олова и. т. д.

Молекула озона имеет уголковую конфигурацию:



Между каждой парой атомов осуществляется σ -связь, и, кроме того, между всеми тремя атомами образуется трехцентровая π -связь. Таким образом, порядок связи в молекуле озона равен 1,5. Общая энергия этих связей в одном моле озона меньше, чем энергия связей с кратностью 2 в полутора молях O_2 , поэтому образование озона из молекулярного кислорода



— процесс эндотермический, и поскольку $\Delta S < 0$, он может происходить только при наличии источника энергии. В природных условиях озон образуется в воздухе при грозовых разрядах, а также в результате фотохимической реакции при действии ультрафиолетового излучения Солнца (см. параграф 13 9).

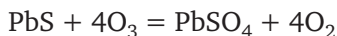
Свое название озон получил от греческого слова *ózon* — «пахнущий», поскольку его характерный запах чувствуется уже при содержании в воздухе 10⁻⁵%.

Запах озона всегда ощущается во время грозы, вблизи работающих электрических машин и других электрических устройств, в которых возможно искрение. Ощутимые концентрации озона образуются в воздухе под действием ультрафиолетового излучения ртутных (кварцевых) ламп.

Получают озон и в промышленности, и в лабораторных условиях в специальных приборах — озонаторах (рис. 20.1) — действием тихого электрического разряда на сухой кислород. Объемная доля озона в выходящем из озонатора газе составляет 10%. Озон сжимается легче кислорода и таким образом может быть выделен из смеси.

Чистый озон — газ синего цвета. Очень ядовит.

Реакционная способность озона заметно выше, чем молекулярного кислорода. Многие органические вещества (эфир, спирты, скипидар) воспламеняются при действии озона или сильноозонированного воздуха. Озон разрушает (обесцвечивает) органические красители. При стандартных условиях озон окисляет серебро, ртуть, многие сульфиды. Например, черный сульфид свинца переходит в белый сульфат:



Таким образом, озон является сильным окислителем. Его особенность состоит в том, что в реакциях окисления участвует только один атом кислорода.

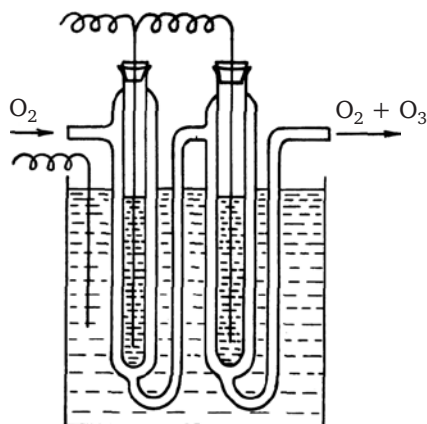
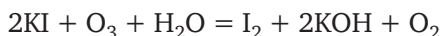


Рис. 20.1. Схема озонатора:

высокочастотный разряд возникает между раствором электролита, находящимся внутри трубки, по которой пропускается кислород, и раствором электролита, в который помещены сами трубки. Растворы служат для более равномерного разряда и охлаждения газа, что увеличивает выход озона

Для количественного определения озона обычно используют реакцию окисления им иодид-иона в водном растворе:



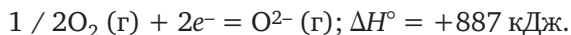
Выделившийся иод определяют с помощью тиосульфата (см. параграф 22.6).

Используют озон для дезинфекции, обеззараживания питьевой воды и как сильный окислитель в различных синтезах.

20.3. Оксиды

Оксидами называются бинарные соединения, в состав которых входит кислород в степени окисления -2 . Характер связи в оксидах ЭO_n зависит от природы и степени окисления элемента Э и меняется от почти чисто ионного в оксидах щелочных и щелочноземельных металлов до близкого к ковалентному в оксидах азота и хлора.

Ион O^{2-} , который должен существовать в ионных кристаллах, образуется из молекулярного кислорода с большими энергетическими затратами:



С позиций термодинамики величина ΔH° может быть определена как сумма трех слагаемых



Понятно, что присоединение второго электрона к иону O^- не может быть процессом экзотермическим, так как между одноименно заряженными частицами существует сильное электростатическое отталкивание, и поэтому образование иона O^{2-} из свободного кислорода энергетически крайне невыгодно.

Далее, образование ионного кристалла может произойти только в том случае, если вместе с ионом O^{2-} получается и соответствующий катион. Образование катиона из простого вещества, т. е. атомизация и отрыв электрона, всегда требует затраты энергии:

$$\Xi(\text{тв}) = \Xi(\text{г}); \Delta H_{\text{субл}}^{\circ} > 0;$$

$$\Xi(\text{г}) = \Xi^{+}(\text{г}) + e^{-}; \Delta H_{\text{ион}}^{\circ} > 0.$$

Отсюда следует, что образование ионного оксида может произойти только в том случае, если выделяющаяся при образовании ионной кристаллической решетки энергия электростатического взаимодействия будет больше, чем сумма эндотермических эффектов образования ионов из простых веществ. На рис. 20.2 в качестве примера приведена совокупность всех энергетических вкладов (цикл Борна — Габера) при образовании CaO , имеющего практически ионный тип связи (см. параграф 7.2).

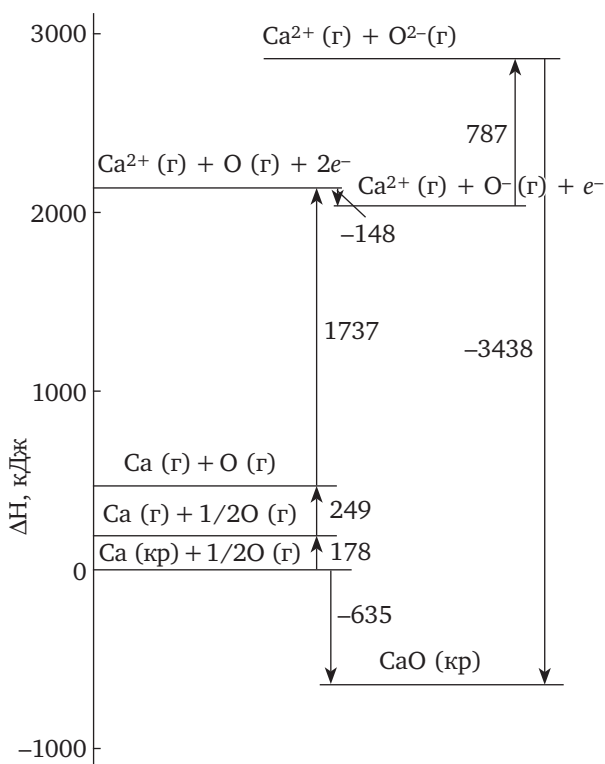


Рис. 20.2. Энтальпийный цикл (цикл Борна — Габера) образования ионного кристалла CaO

Энергия решетки (U) пропорциональна произведению зарядов и обратно пропорциональна сумме радиусов ионов. При образовании кристаллов с небольшим двухзарядным ионом O^{2-} выделяется значительное количество энергии, тем не менее существование ионного типа связи возможно только в соединениях кислорода со щелочными и щелочноземельными металлами, для которых энтальпия образования катионов, т. е. сумма $\Delta H_{\text{субл}}^{\circ} + \Delta H_{\text{ион}}^{\circ}$, не слишком велика.

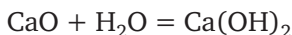
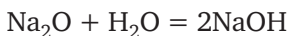
В оксидах элементов, близких к кислороду по электроотрицательности: хлора, азота, серы, — существуют малополярные и во многих случаях кратные ковалентные связи.

Разность значений электроотрицательности кислорода и связанного с ним элемента определяет кислотно-основные свойства оксидов, которые проявляются в их отношении к воде. На этой основе построена классификация оксидов.

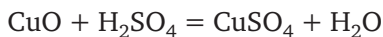
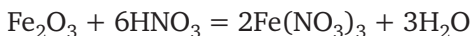
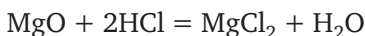
Ион O^{2-} в водных растворах моментально гидролизуется:



По этой причине оксиды с преимущественно ионным типом связи легко реагируют с водой, образуя щелочные растворы:

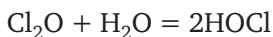


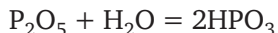
По мере уменьшения ионной составляющей склонность кристаллических оксидов к реакции с водой постепенно падает. Многие оксиды металлов, нерастворимые в воде, растворяются в растворах кислот



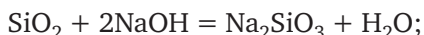
Оксиды, способные растворяться в кислотах с образованием солей, являются основными оксидами. К ним принадлежат оксиды металлов в невысоких (1—3) степенях окисления.

Оксиды неметаллов, близких по электроотрицательности к кислороду, с ковалентными малополярными связями в твердом состоянии образуют молекулярные кристаллы. Оксиды легких элементов — азота, углерода, хлора, серы — при стандартных условиях газообразны (о воде см. параграф 20.4). Для других элементов это легкоплавкие и легколетучие твердые вещества: P_2O_5 , I_2O_5 , SeO_2 . При взаимодействии ковалентных оксидов с водой, как правило, образуются кислоты. Например,



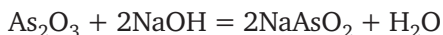
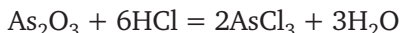
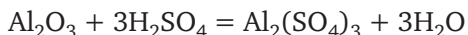


Переход от молекулярных систем к атомным кристаллам, таким как SiO_2 , TeO_2 , Sb_2O_5 , сопровождается потерей способности этих оксидов к реакции с водой, но они могут реагировать с основаниями:



Оксиды, способные растворяться в растворах оснований с образованием солей, называются кислотными оксидами или ангидридами кислот. К ним относятся оксиды неметаллов, а также металлов в высоких (4—6) степенях окисления.

Существуют многочисленные оксиды с промежуточными свойствами, у которых ионность связи невелика, но достаточно заметна, и их нельзя отнести к ковалентным. Как правило, это оксиды элементов, расположенных вблизи диагонали, проходящей через периодическую систему от бериллия к астату, а также оксиды металлов дополнительных подгрупп в степени окисления 3—4. Эти оксиды нерастворимы в воде, но заметно растворяются как в кислотах, так и в щелочах:



Такие оксиды называются амфотерными.

Известно несколько оксидов, которым как будто бы не соответствуют ни кислоты, ни основания. Их называют безразличными. Это, например, CO , N_2O , MnO_2 . Однако CO легко реагирует с горячими растворами щелочей, образуя соли муравьиной кислоты, т. е. формально является ее ангидридом.

Свойства этих оксидов, характер связи в них, строение молекул будут далее обсуждаться в соответствующих главах, посвященных химии элементов.

Однако один из оксидов заслуживает специального рассмотрения. Этим уникальным оксидом является оксид водорода, т. е. обычная вода.

20.4. Вода

Распространение в природе. В земных условиях оксид водорода, называемый водой, является самым важным из минералов.

Общее количество воды на Земле оценивается в $16 \cdot 10^9 \text{ км}^3$. Из них гидросфера составляет $1,5 \cdot 10^9 \text{ км}^3$, в том числе пресная вода рек, озер, ледников и подземная вода — около $9 \cdot 10^7 \text{ км}^3$. Атмосфера содержит $1,5 \cdot 10^4 \text{ км}^3$ воды в виде облаков, тумана, дождя и снега. Около 10^9 км^3 связанной (кристаллизационной) воды находится в минералах литосферы; основная масса воды — $14 \cdot 10^9 \text{ км}^3$ — в мантии.

Вода — неперенный участник всех процессов жизнедеятельности. В живых организмах она составляет от 50 до 99% их общей массы. Обезвоживание организма неминуемо влечет за собой смерть.

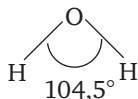
Природная вода никогда не бывает чистой. Соприкасаясь с воздухом, горными породами, почвой, вода растворяет различные вещества. Чище всего дождевая (снеговая) вода вдали от больших городов, но и в ней содержится до 0,012 г/л растворенных веществ — газов воздуха, солей аммония и т. д.

Пресная вода, употребляемая в быту, в разных регионах содержит различные концентрации примесей — от 0,05 до 1 г/л; самые важные из них — гидрокарбонаты кальция и магния, присутствие которых делает воду жесткой.

Жесткая вода невкусна, она нежелательна для приготовления пищи, стирки и совершенно непригодна для многих технических целей (см. параграф 27.7). Промышленность и сельское хозяйство используют огромные объемы воды, часто предъявляя к ее качеству весьма высокие требования. В то же время отходы производства все больше загрязняют источники хорошей пресной воды, воспроизводство и сохранение которой становится важнейшей экологической проблемой.

Океанская вода содержит значительные концентрации растворенных солей — около 35 г/л; из них 27 г приходится на NaCl, а остальные 8 г — это соли, образованные ионами Mg^{2+} , K^+ , Br^- , SO_4^{2-} . Различными методами анализа установлено, что океанская вода содержит в той или иной форме практически все элементы периодической системы.

Свойства. Молекула воды имеет угловое строение. Вспомните, об этом говорилось в параграфе 4.8. Пожалуйста, посмотрите его еще раз.



Электронное строение молекулы воды хорошо описывается в методе валентных связей. Атом кислорода находится в состоянии sp^3 -гибридизации. Две sp^3 -гибридные орбитали идут на образование ковалентных полярных связей с двумя атомами водорода, на двух других располагаются неподеленные электронные пары.

Обе связи O—H в изолированной молекуле воды одинаковы. Длина связи составляет 0,096 нм, средняя энергия разрыва связи 459 кДж/моль.

Поскольку связи O—H полярны, а молекула нелинейна, она обладает дипольным моментом. Величина дипольного момента составляет $0,61 \cdot 10^{-29} \text{ Кл} \cdot \text{м}$.

Вода обладает рядом совершенно удивительных свойств, отличающих ее от всех других жидкостей, что обусловлено наличием объемной системы водородных связей. Это очень важный момент, определяющий особенности химического поведения воды, поэтому остановимся на нем специально.

Начнем с того, что температура кипения воды ($^{\circ}\text{C}$) значительно выше, чем у других веществ со сравнимой молекулярной массой:

CH_4	NH_3	H_2O	HF	SiH_4	PH_3	H_2S	HCl
-164	-33	+100	+19	-112	-87	-61	-85

Это явление нельзя объяснить влиянием дипольного момента, так как у HF дипольный момент больше, чем у H_2O , а температура кипения ниже (рис. 20.3). Различные методы физико-химического исследования (протонный магнитный резонанс, рентгеноструктурный анализ, колебательная спектроскопия и др.) определенно указывают на наличие в воде особого типа связи, которая возникает между молекулами в том случае, если водород в них связан с сильноэлектроотрицательными элементами. При этом смещение электронной плотности от атома водорода столь велико, что остающийся протон (размеры которого, как Вы помните, несоизмеримы с размером атома) способен своим полем взаимодействовать с неподеленными парами электроотрицательных атомов соседних молекул.

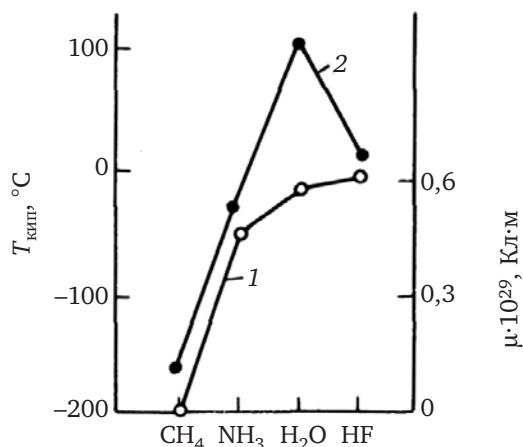
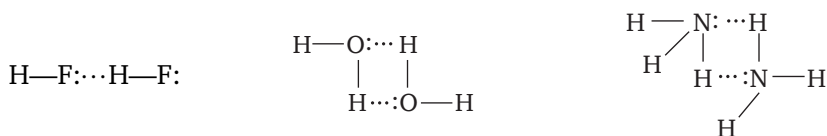


Рис. 20.3. Дипольные моменты (1) и температуры кипения (2) соединений элементов второго периода с водородом

Водородными связями могут соединяться атомы F, O, N и Cl. Электроотрицательности остальных элементов уже сравнимы с электроотрицательностью водорода, полярность связи водорода с ними не столь велика, и водородные связи не образуются.

Рассмотрим возможности образования водородных связей в ряду $\text{HF} - \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_3$.



В образовании водородной связи участвуют протон от одной молекулы и неподеленная пара электронов от другой. В молекуле HF три неподеленные пары, но только один протон. Поэтому в HF возникают лишь зигзагообразные цепи. В газовой фазе при температуре кипения цепи включают до девяти молекул HF, а кристалл образован из бесконечных цепей. В жидком фториде водорода цепи состоят из сотен молекул. За счет водородной связи существует и необычный ион HF_2^- .

В аммиаке три протона, но только одна неподеленная пара, в этом случае также образуются цепочечные структуры.

Молекула воды имеет два протона и две неподеленные пары на кислороде. В этом и только в этом случае возникает возможность образования объемной системы водородных связей.

Кристалл льда подобен кристаллу алмаза (рис. 20.4). При температуре -150°C молекулы воды в кристаллической решетке льда располагаются так, что каждый атом кислорода тетраэдрически окружен четырьмя другими атомами кислорода. Между каждой парой атомов кислорода несимметрично помещается протон. С одним атомом кислорода он связан ковалентной связью, длина которой 0,099 нм, с другим — водородной, длина которой 0,177 нм. Таким образом, расстояния между атомами кислорода равны 0,276 нм (в алмазе расстояние C—C равно 0,154 нм), что примерно в два раза больше удвоенного ковалентного радиуса атома кислорода $r_{\text{ков}} = 0,073$ нм.



Рис. 20.4. Структура кристалла льда

Поскольку размеры протона очень малы, а расстояния O—O велики, это означает, что в кристаллической решетке льда должны существовать пустоты. Действительно, в алмазоподобной решетке льда можно провести ось, вдоль которой атомы располагаются по спирали, а их проекция на плоскость, перпендикулярную оси, будет представлять правильный

шестиугольник. Расстояние между противоположными атомами этого шестиугольника равно его удвоенной стороне, т. е., грубо говоря, $0,276 \cdot 2 \approx 0,55$ нм. Учитывая ковалентный радиус атома кислорода (0,073 нм), получаем, что вдоль оси идет пустой канал, диаметр которого ($0,55 - 0,15 \approx 0,40$ нм) значительно больше «диаметра» молекулы воды; последний можно принять равным удвоенной длине связи O—H, т. е. $\approx 0,2$ нм.

Так построен идеальный кристалл льда. При повышении температуры амплитуды колебаний молекул увеличиваются, и объем кристалла, как и всех других веществ, возрастает, а плотность уменьшается. Дальнейшее поведение воды определяется тем, что при плавлении кристалла разрушается только 15% всех водородных связей, т. е. и в жидкой воде сохраняются структурные фрагменты льда. Часть молекул, не вошедших в структуру, помещается в ее пустотах, и это приводит к увеличению плотности жидкости по сравнению с плотностью кристалла. Именно поэтому плотность воды максимальна при 4°C. Выше этой температуры начинает превалировать тепловое движение и плотность воды уменьшается с повышением температуры.

Объемная система водородных связей сохраняется в жидкой воде и при дальнейшем нагревании вплоть до температуры кипения. Лишь в газовой фазе вода практически неассоциирована. Этим объясняются высокая теплота испарения и, следовательно, высокая температура кипения воды.

В земных условиях вода является самым удобным и широко используемым растворителем (см. параграф 8.2).

Наличие неподеленных пар электронов на атоме кислорода, большой дипольный момент, «удобная» геометрия делают воду весьма реакционноспособным веществом. Она реагирует как с металлами, так и неметаллами, с оксидами, галогенидами и другими классами веществ. Вода легко входит во внутреннюю сферу комплексных соединений, выступая в роли лиганда. Она образует многочисленные продукты присоединения со многими солями — кристаллогидраты. Наконец, вода является прекрасным катализатором большинства окислительно-восстановительных реакций.

С этими и некоторыми другими свойствами воды мы будем знакомиться в процессе обсуждения свойств элементов и их соединений.

Защита реагирующих систем от воды и получение действительно безводных твердых веществ, и особенно газов и жидкостей, представляет серьезнейшую проблему как в лабораторной практике, так и в условиях промышленного производства.

20.5. Пероксиды и супероксиды

В молекуле O₂, в которой, как мы говорили, имеется два неспаренных электрона, последние могут принимать участие в образовании новых связей при сохранении связи O—O. Кроме того, молекула O₂ может

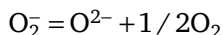
ионизироваться. Существует три молекулярных иона, которым соответствуют хорошо изученные соединения. Ниже показано распределение электронов на π -разрыхляющих МО, порядок связи, ее длина l и энергия разрыва E в четырех частицах: O_2^+ , O_2 , O_2^- , O_2^{2-} (полная схема МО и распределение электронов в молекуле O_2 показаны на рис. 4.11):

	O_2^+	O_2	O_2^-	O_2^{2-}
π_x, π_y -МО	\uparrow	$\uparrow\uparrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$
Порядок связи	2,5	2	1,5	1
l , нм	0,112	0,121	0,132	0,149
E , кДж/моль	642	494	394	210

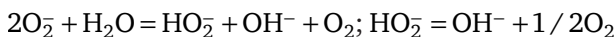
Примечание. Заселенность остальных орбиталей во всех случаях сохраняется неизменной.

Как очевидно из приведенных данных, удаление электрона упрочняет связь $O—O$, присоединение — ослабляет.

Молекула O_2 присоединяет электрон с небольшим выделением энергии (43 кДж/моль), образуя супероксидный (надпероксидный) анион. При действии сильных положительных полей, которые создают небольшие многозарядные катионы, ион O_2^- легко поляризуется и диспропорционирует:



Поэтому реально существуют супероксиды только больших однозарядных катионов: NaO_2 , KO_2 , RbO_2 , CsO_2 . При взаимодействии с водой супероксидный ион моментально разлагается:

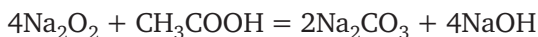


Вторая стадия протекает медленнее, чем первая, и можно доказать образование в качестве промежуточного продукта гидропероксидного иона HO_2^- .

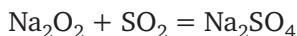
Все супероксиды — сильные окислители.

Соединения, включающие ион O_2^{2-} , называют пероксидами. Пероксидный анион, содержащий два лишних электрона, распределенных между двумя атомами, поляризуется хуже, чем супероксидный. Поэтому ионные пероксиды существуют не только с катионами щелочных металлов, но и с другими неокисляющимися одно- и двухзарядными катионами (Mg^{2+} , Zn^{2+}). Образование и разложение пероксида бария лежит в основе одного из путей получения кислорода из воздуха (см. параграф 20.1).

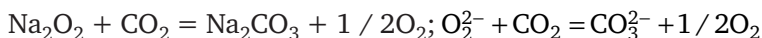
Пероксиды щелочных металлов энергично окисляют органические вещества. Например, уксусная кислота вспыхивает при соприкосновении с Na_2O_2 , если капнуть кислотой на твердый пероксид:



Неорганические восстановители также окисляются при действии пероксидов:



При взаимодействии пероксидов с неокисляющимися ангидридами ион O_2^{2-} диспропорционирует:

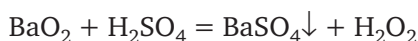
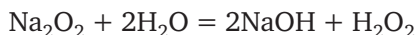


На этом основано использование пероксидов в автономных дыхательных аппаратах.

Группировка —O—O— может входить в состав соединений с ковалентными связями (кислоты, органические вещества, оксиды). Наиболее часто встречающееся соединение этого типа — персульфат калия, соль пероксодисерной кислоты $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (см. параграф 22.6).

Важным представителем этого класса соединений является пероксид водорода, перекись водорода, в быту просто «перекись».

Пероксид водорода H_2O_2 получается при гидролизе ионных пероксидов или при действии на них растворов кислот:



Последняя реакция используется для получения разбавленных растворов (3%) пероксида водорода. В промышленности его получают через пероксодисерную кислоту или ее соли (см. параграф 22.6) в виде 30% раствора, называемого пергидроль.

Чистый пероксид водорода — бесцветная жидкость ($T_{\text{пл}} = 0,4^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 150^\circ\text{C}$), разлагающаяся при нагревании выше 90°C .

Молекула H_2O_2 нелинейна (рис. 20.5) и, хотя каждый атом кислорода образует две ковалентные связи, степень окисления его равна -1 .

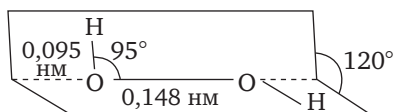
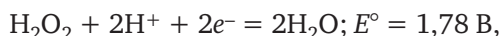
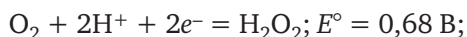
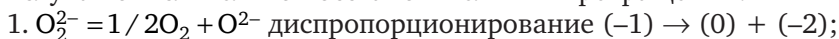


Рис. 20.5

В водных растворах для пероксида водорода характерны, как это очевидно из восстановительных потенциалов



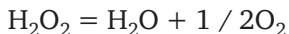
три случая окислительно-восстановительных превращений:



2. $\text{O}_2^{2-} + 2e^- = 2\text{O}^{2-}$ восстановление $(-1) \rightarrow (-2)$;

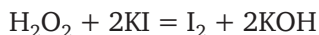
3. $\text{O}_2^{2-} - 2e^- = \text{O}_2$ окисление $(-1) \rightarrow (0)$.

Первый случай имеет место при разложении пероксида:



При комнатной температуре эта реакция идет крайне медленно, но щелочи и особенно некоторые твердые вещества (Pt , MnO_2 , PbO_2), а также ионы тяжелых металлов ее катализируют. Например, если бросить немного MnO_2 в пергидроль, немедленно начинается очень бурная реакция разложения H_2O_2 . Аналогично протекает распад пероксида водорода при нагревании или освещении. Поэтому растворы H_2O_2 хранят в непрозрачной посуде.

При действии восстановителей пероксид водорода выступает в роли окислителя и восстанавливается до иона O^{2-} (или до состояния окисления кислорода -2). Например, пероксид в растворе легко окисляет ионы иода:



Восстановительные свойства пероксида водорода может проявлять только по отношению к сильным окислителям. Так, хлор, его кислородные кислоты или перманганат калия окисляют пероксид до свободного кислорода:

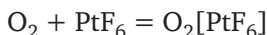


Растворы пероксида водорода широко используются для отбеливания тканей и шерсти, для обеззараживания воды. В химической практике он применяется как окислитель, «не пачкающий» растворы продуктами восстановления, так как при этом получается только вода.

20.6. Соединения кислорода в положительных степенях окисления

Положительные степени окисления $+1$ и $+2$ кислород проявляет только при взаимодействии с фтором и фторидами.

Ион O_2^+ — диоксигенил — впервые получен в 1962 г. при реакции кислорода с гексафторидом платины:



Гексафтороплатинат(V) диоксигенила — солеподобное вещество красного цвета с температурой плавления 219°C . Аналогичные соединения типа $\text{O}_2[\text{ЭF}_6]$ получены и с другими элементами.

При пропускании фтора через разбавленный раствор щелочи образуется дифторид кислорода:



Это ядовитый газ с температурой кипения -145°C , сильный фторирующий агент. Низкая температура кипения свидетельствует о ковалентном характере связи $\text{O}-\text{F}$.

Соединение O_2F_2 — диоксидфторид — получается при электрическом разряде через смесь фтора с кислородом при низких температурах. Выше -50°C он быстро разлагается на O_2 и F_2 .

По строению молекулы OF_2 и O_2F_2 похожи на H_2O и H_2O_2 .

Контрольные вопросы

1. Объясните, почему молекула O_2 парамагнитна, а ион O_2^{2-} диамагнитен? Каковы магнитные свойства диоксигенил-иона?

2. Рассмотрите с позиций окисления-восстановления реакции получения кислорода термическим разложением PbO_2 и BaO_2 , KMnO_4 и KClO_4 .

3. Укажите тип гибридизации орбиталей атома кислорода, позволяющий ему образовать четыре одинаковые ковалентные связи.

4. Кратные связи кислород образует, например, в молекулах $\text{O}=\text{O}$, $\text{O}=\text{C}=\text{O}$, а одинарные — в эфирах $\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3$. В чем различие связей $\text{O}=\text{O}$ и $\text{O}-\text{O}$?

5. Почему при стандартных условиях реакции с тщательно осушенным кислородом идут хуже, чем с неосушенным?

6. В каких соединениях кислород имеет положительные степени окисления?

7. На чем основано применение озона?

8. Представьте схематически цикл Борна — Габера для процесса образования Li_2O из металлического лития и молекулярного кислорода.

9. Как можно объяснить неустойчивость иона O_2^{2-} в водных растворах?

10. Приведите по два примера реакций с водой кислотных и основных оксидов.

11. Как можно объяснить расположение в периодической системе элементов, образующих амфотерные оксиды?

12. На основании метода ВС опишите электронное строение молекулы воды. Как расположен вектор дипольного момента? Где его отрицательный конец?

13. Каковы причины возникновения водородной связи между молекулами воды?

14. Как можно объяснить тот факт, что ион O_2^{2-} поляризуется хуже, чем ион O_2^- ?

15. И вода, и пероксид водорода имеют по две связи $\text{O}-\text{H}$. Объясните причину неустойчивости пероксида.

16. Что будет наблюдаться, если в раствор H_2O_2 бросить щепотку PbO_2 ?

17. Используя таблицу стандартных восстановительных потенциалов, обоснуйте возможность получения кислорода при взаимодействии подкисленного раствора пероксида водорода с $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ (см. табл. 18.1).

Глава 21

ЭЛЕМЕНТЫ VII ГРУППЫ — ГАЛОГЕНЫ

Общее групповое название этих элементов — галогены («рождающие соли») — связано с тем, что большинство их соединений с металлами представляют собой типичные соли: NaCl, KI, MgBr₂, CaF₂ и т. д.

В основном состоянии атомы галогенов имеют электронную конфигурацию ns^2np^5 , т. е. для завершения *p*-оболочки им не хватает одного электрона. Галоген, предпоследний элемент в каждом периоде, имеет максимальные для этого периода сродство к электрону и электроотрицательность. Поэтому в бинарных соединениях с большинством элементов галогены находятся в степени окисления -1 . За исключением фтора, все галогены уступают по электроотрицательности кислороду и в соединениях с ним (и, разумеется, со фтором) существуют в положительных степенях окисления, вплоть до $+7$. Считается, что при образовании этих соединений используются вакантные *nd*-орбитали, хотя возможны и другие подходы к описанию их электронного строения.

Тенденция к присоединению электрона и завершению октета в значительной мере определяет химические свойства галогенов. Их атомы могут образовать между собой только одну ковалентную связь, и единственной формой существования этих элементов являются двухатомные молекулы Гал₂. Вследствие высокой электроотрицательности и тенденции к завершению октета переход от неполярных связей в молекулах Гал₂ к полярным (в пределе — ионным) связям с другими элементами сопровождается выделением энергии, т. е. реакции



как правило, сильноэкзотермичны.

Так как энергии разрыва одинарных связей в молекулах Гал₂ относительно невелики, энергии активации реакций с участием галогенов в большинстве случаев малы. Оба эти обстоятельства (небольшая энергия активации и экзотермичность реакций) приводят к тому, что галогены оказываются наиболее реакционноспособными из всех неметаллических элементов. Одним из следствий высокой реакционной способности является то, что галогены не встречаются в природе в свободном состоянии и, за очень редкими исключениями, находятся в природных соединениях в степени окисления -1 .

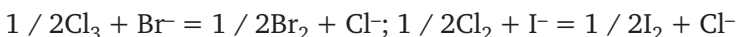
Распространенность галогенов в природе не слишком велика и уменьшается от фтора к йоду. Наиболее распространенные соединения фтора — флюорит CaF_2 , криолит Na_3AlF_6 и фторапатит $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \times 2\text{CaF}_2$. Значительная часть хлора содержится в океанской воде и в мощных залежах, возникших при испарении доисторических соленых озер и внутренних морей. В основном это каменная соль NaCl , сильвинит $\text{NaCl} \cdot \text{KCl}$ и карналлит $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Бром и йод не образуют самостоятельных месторождений и содержатся в основном в морской воде и подземных водах, примыкающих к нефтяным месторождениям (буровых водах). Некоторые морские водоросли аккумулируют йод в своих тканях; их зола содержит до 0,5% йода. Астат в природе не встречается. Полученный искусственно наиболее долгоживущий изотоп $^{210}_{85}\text{At}$ имеет период полураспада 8,3 ч.

21.1. Получение и физические свойства

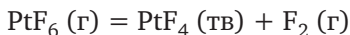
Получение свободных галогенов связано с окислением ионов Галг. О возможности их окисления в водных растворах можно судить по значениям стандартных восстановительных потенциалов:

	$E^\circ, \text{В}$
$1 / 2\text{F}_2 (\text{г}) + e^- = \text{F}^- (\text{р-р})$	2,86
$1 / 2\text{Cl}_2 (\text{г}) + e^- = \text{Cl}^- (\text{р-р})$	1,36
$1 / 2\text{Br}_2 (\text{ж}) + e^- = \text{Br}^- (\text{р-р})$	1,09
$1 / 2\text{I}_2 (\text{кр}) + e^- = \text{I}^- (\text{р-р})$	0,54

Из сравнения значений E° очевидно, что окислительные свойства галогенов от F_2 к I_2 уменьшаются, а восстановительные свойства соответствующих ионов растут. Поэтому более легкий галоген способен окислять ионы более тяжелых:

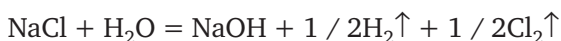


Получить небольшие количества фтора (как и кислорода, см. параграф 20.1) можно при термическом разложении некоторых высших фторидов металлов, например гексафторидов Ru, Rh и Pt:

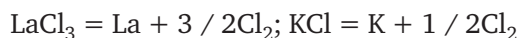


Здесь $\text{Pt}(+6)$ выступает в роли окислителя по отношению к $\text{F}(-1)$. Однако практически подобные реакции неудобны, и фтор получают исключительно электролизом расплава $\text{KF} - 2\text{HF}$.

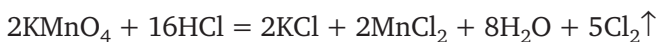
Хлор в промышленности получают в основном электролизом водного раствора хлорида натрия одновременно с производством щелочи



или электролизом расплавов хлоридов одновременно с получением металлов (см. параграф 26.1)



В лабораторных условиях хлор получают, окисляя соляную кислоту одним из подходящих окислителей: MnO_2 , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ и т. д. Обычно используют перманганат калия или диоксид марганца. В последнем случае реакция идет при небольшом нагревании:



Бром и йод в промышленности выделяют из соединений, окисляя в водных растворах соответствующие ионы хлором. В лабораторных условиях небольшие количества Br_2 (и I_2) получают по реакции



действуя на смесь галогенида с диоксидом марганца концентрированной серной кислотой. Бром (так же как и йод) отгоняют в виде паров и конденсируют в охлаждаемом приемнике (рис. 21.1).

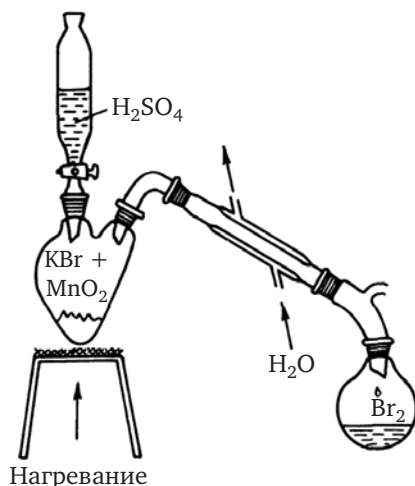


Рис. 21.1. Прибор для получения брома:

на смесь бромид калия и диоксида марганца действуют концентрированной серной кислотой. Выделяющиеся пары брома конденсируются в холодильнике и собираются в охлаждаемом приемнике. Подобные приборы широко используются для получения легколетучих (или газообразных) веществ при действии жидкого реактива на твердые вещества при нагревании

Как очевидно из сопоставления значений E° , ион хлора может быть окислен свободным фтором, а ион иода — бромом, однако практического значения эти реакции не имеют. Кислород в кислом растворе

($E^\circ = 1,23$ В) должен был бы окислять ионы иода и брома, но из-за высокой энергии активации O_2 эти реакции при комнатной температуре полностью заторможены.

Основные физико-химические характеристики свободных галогенов приведены в табл. 21.1.

Таблица 21.1

Физико-химические свойства галогенов

Величина	F	Cl	Br	I	At
Энергия ионизации атомов I_1 , эВ (кДж/моль)	17,4 (1682)	13,0 (1255)	11,8 (1143)	10,4 (1009)	9,2 (889)
Сродство атомов к электрону, эВ (кДж/моль)	3,45 (333)	3,61 (345)	3,37 (325)	3,0 (290)	2,8 (270)
Электроотрицательность	4,1	2,9	2,8	2,2	2,0
Орбитальный радиус атома $r_{орб}$, нм	0,0396	0,0725	0,0851	0,1044	0,1146
Энтальпия атомизации*, кДж/моль	79	121	112	107	—
Энтальпия диссоциации молекул Hal_2 , кДж/моль	159	242	192	151	109
Межъядерное расстояние в молекулах Hal_2 , нм	0,141	0,199	0,228	0,267	—
Температура плавления, °C	-220	-101	-7	113	227
Температура кипения, °C	-188	-34	59	185	317
Стандартное состояние	Газ	Газ	Жидкость	Кристалл	Кристалл

* Энтальпия атомизации отвечает процессу образования одного моля газообразных атомов из простого вещества, взятого в стандартном состоянии.

При стандартных условиях фтор и хлор — газы, бром — легко испаряющаяся жидкость, иод — легколетучее твердое вещество. За исключением фтора, который энергично окисляет кислород воды, остальные галогены растворяются в ней, причем растворимость брома максимальна ($t = 25^\circ\text{C}$):

	Cl_2	Br_2	I_2
$C_{гал}$, г/л	6,5	34,6	0,3
$C_{гал}$, моль/л	0,091	0,21	0,0013

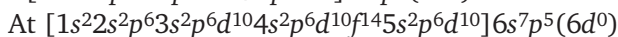
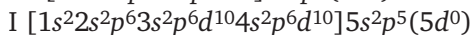
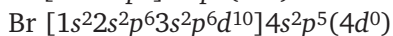
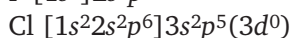
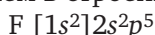
Значительно лучше неполярные галогены растворяются в неполярных органических растворителях: бензине, тетрахлориде углерода, бензоле. Помните: подобное растворяется в подобном (см. параграф 8.3). Это свойство позволяет легко экстрагировать галогены из водных растворов (см. параграфы 10.1, 10.2).

Свободные галогены весьма токсичны. Фтор, хлор и пары брома уже при небольших концентрациях вызывают раздражение слизистых

оболочки дыхательных путей, а при больших — удушье. Жидкий бром, попадая на кожу, вызывает сильные ожоги и долго не заживающие язвы. С ним надо быть очень осторожным! В то же время галогены необходимы для жизни: соединения фтора содержатся в костях и эмали зубов, хлора — в плазме крови и желудочном соке, соединения иода необходимы для нормальной работы щитовидной железы. Недостаток этих элементов приводит к серьезным заболеваниям.

21.2. Химические свойства

Галогены обладают многими сходными свойствами. Однако, как и все элементы периодической системы, каждый из галогенов имеет свои индивидуальные особенности, обусловленные некоторым различием в строении электронных оболочек:



В квадратных скобках указаны остовные электроны, которые не принимают участия в образовании связей, но определяют эффективный заряд, действующий на валентные электроны. В круглых скобках указаны ближайшие по энергии вакантные орбитали, которые могут быть использованы при образовании связи. Видно, что электронная оболочка атома фтора отличается от оболочек атомов других галогенов отсутствием p -электронов в остоле и вакантных d -орбиталей. Подробно следствия этого будут обсуждаться в гл. 29, а пока отметим только одно, но крайне важное обстоятельство. Изменение химических свойств в ряду $\text{At} — \text{I} — \text{Br} — \text{Cl}$ в основном определяется закономерным уменьшением размеров валентных орбиталей $r_{\text{орб}}$, а при переходе от хлора к фтору уменьшение $r_{\text{орб}}$ сопровождается еще и резким изменением всего состояния электронной оболочки. Это означает, что последовательность в изменении количественных, а часто и качественных характеристик свойств галогенов и их соединений в ряду $\text{I} — \text{Br} — \text{Cl} — \text{F}$ нарушается при переходе от хлора к фтору. Например, концентрация кислот HOHal в насыщенных водных растворах галогенов растет в ряду $\text{I} — \text{Br} — \text{Cl}$, но фтор вообще не может образовать соединения HOF .

Фтор. В небольшом атоме фтора электроны связаны с ядром прочнее, чем в атомах остальных галогенов, и потенциал ионизации фтора наибольший. Но, с другой стороны, в небольшом атоме велико межэлектронное отталкивание и «лишний» электрон увеличивает дестабилизацию системы. Поэтому сродство к электрону у фтора хотя и велико, но меньше, чем у хлора.

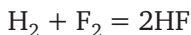
При образовании молекулы F_2 четыре электрона располагаются на разрыхляющих орбиталях. В небольшой по размерам молекуле

между ними возникает сильное межэлектронное отталкивание. Энергия разрыва связи в молекуле F_2 заметно меньше, чем в молекулах Cl_2 , Br_2 , и лишь ненамного больше, чем в молекуле I_2 .

Эти три фактора: большой потенциал ионизации, большое сродство к электрону и небольшая энергия разрыва связи в молекуле F_2 определяют химические свойства фтора. Для него характерно следующее:

1. Отсутствие положительных степеней окисления в соединениях с другими элементами.

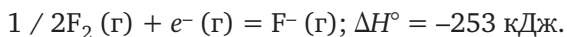
2. Чрезвычайно низкая энергия активации реакций с участием молекулы F_2 . Например, реакция водорода с фтором



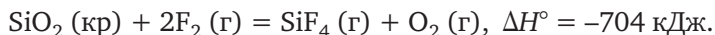
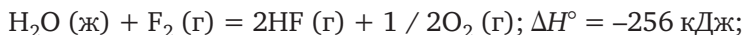
идет со взрывом даже в том случае, если кусочек твердого фтора бросить в жидкий водород (т. е. при $-252^\circ C$). Многие простые и сложные вещества самовозгораются во фторе не только при стандартных условиях, но даже при температуре жидкого воздуха ($-190^\circ C$):



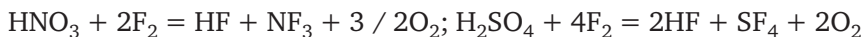
3. Большое выделение энергии при переходе молекулы F_2 в ионы фтора [или в состояние $F(-1)$]:



Поэтому фтор «отнимает электрон», т. е. окисляет любые элементы как в виде простых веществ, так и в соединениях. В частности, что очень важно для земных условий, фтор легко окисляет кислород, находящийся в степени окисления -2 . Например, в атмосфере фтора горят вода, кварц и другие оксиды:



В реакциях со фтором в роли восстановителей выступают такие вещества, как HNO_3 , H_2SO_4 :

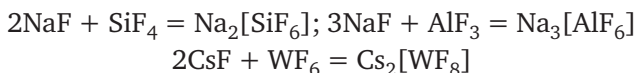


4. Стремление максимально использовать валентные электроны партнеров. Именно в соединениях со фтором реализуются высшие формы окисления многих элементов: BiF_5 , SF_6 , IF_7 , OsF_7 и т.д.

Фтор непосредственно реагирует со всеми элементами, кроме гелия, неона и аргона, хотя некоторые металлы, в частности никель и медь, при взаимодействии со фтором покрываются прочной пленкой фторида, предохраняющей металл от дальнейшего окисления. Так, вся аппаратура для работы со фтором обычно изготавливается из никеля или его сплавов.

Все бинарные соединения фтора относятся к одному классу — фторидов, в котором фтор находится в степени окисления -1 .

Бинарные фториды довольно резко делятся на ионные (NaF , MgF_2) и ковалентные (SiF_4 , ClF_5). Соединений с промежуточным характером связи немного. По химической природе ионные фториды являются основными, а ковалентные — кислотными. Взаимодействуя друг с другом, они образуют комплексные соли:



Поскольку атом фтора имеет небольшой радиус, он может замещать водород в органических молекулах. Фторорганические полимеры — фторопласты — обладают очень высокой химической стойкостью.

Применение фтора связано с производством фторорганических материалов — фторопластов, хладагентов и т. д.; оптических материалов и, в частности, материалов для волоконной оптики; специальных материалов для электронной техники, обладающих ионной проводимостью.

Хлор. В атоме хлора валентные электроны находятся дальше от ядра, чем в атоме фтора, что приводит к уменьшению потенциала ионизации, хотя он остается еще настолько велик, что катион Cl^+ не существует. Межэлектронное отталкивание валентных электронов в атоме хлора заметно меньше, чем в атоме фтора, и «лишний» электрон не так сильно дестабилизирует систему, поэтому из всех атомов галогенов атом хлора обладает максимальным сродством к электрону.

Как показывают квантово-химические расчеты, кратность связи в молекуле Cl_2 немного превышает 1, и молекула упрочняется благодаря участию в связи вакантных d -орбиталей. Неподделенная p -электронная пара одного атома взаимодействует с d -орбиталью другого. При этом в молекуле Cl_2 возникают две дополнительные π_{p-d} -связи, несколько упрочняющие молекулу (рис. 21.2).

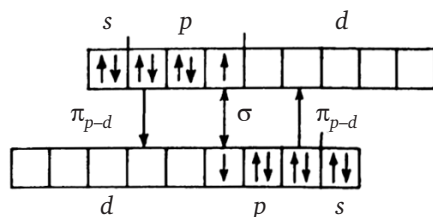
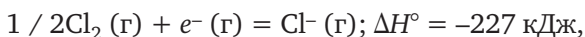


Рис. 21.2

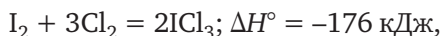
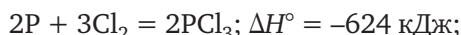
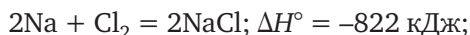
Если Вам непонятно, почему только две связи, вернитесь, пожалуйста, к параграфам 4.4, 4.5.

Энтальпия реакции

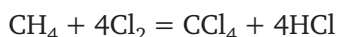


которая характеризует окислительные свойства молекулярного хлора, меньше, чем у фтора, но достаточно велика для того, чтобы хлор проявлял сильные окислительные свойства.

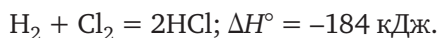
Большая часть соединений хлора относится к классу хлоридов, в которых хлор находится в степени окисления -1 . Большинство элементов реагирует с хлором непосредственно:



хотя некоторые хлориды получают только косвенным путем. Например, углерод не реагирует с хлором, и его хлорид получают по реакции



Молекула Cl_2 заметно прочнее, чем F_2 , и поэтому энергии активации реакций с хлором выше, чем с фтором. Некоторые простые вещества — фосфор, натрий, сурьма — самовозгораются в атмосфере хлора, однако реакция с водородом при стандартных условиях заморожена. При нагревании, сильном освещении или электрическом разряде хлор взаимодействует с водородом со взрывом:



Вода катализирует многие реакции с участием хлора. Например, хорошо осушенный хлор при стандартных условиях практически не реагирует со многими металлами, в частности с железом. Это позволяет хранить сжиженный хлор в стальных баллонах.

Как и фториды, хлориды делятся на ионные (основные) и ковалентные (кислотные), но соединений с промежуточным типом связи, образующих, как правило, координационные системы, значительно больше, чем в классе фторидов.

Помимо хлоридов хлор образует соединения, в которых он находится в положительных степенях окисления, в основном нечетных. Это оксиды, фториды и нитрид хлора Cl_3N , а также их производные, которые будут рассмотрены в следующих разделах.

Хлор широко применяется в промышленности в качестве сильного и дешевого окислителя. Он используется в органическом синтезе, в производстве хлорной извести, для отбеливания целлюлозы, для обеззараживания питьевой воды. Значительное количество хлора потребляется при получении цветных металлов методом хлорной металлургии (см. параграф 31.3).

Бром. Основные тенденции в изменении свойств при переходе от хлора к бромю обусловлены увеличением размера валентной оболочки и атома в целом. Энергия связи валентных электронов с ядром

уменьшается и, как следствие этого, уменьшаются и потенциал ионизации, и сродство к электрону.

Увеличение размеров атомов, а значит, и межатомных расстояний в молекулах приводит к уменьшению энергий связи как в молекуле Br_2 , так и в соединениях брома с другими элементами. Энтальпии образования бромидов менее экзотермичны, чем хлоридов.

С другой стороны, у брома по сравнению с хлором и фтором больше размеры атомов и общее число электронов в молекуле, а поэтому сильнее межмолекулярное взаимодействие. Вследствие этого температура кипения брома выше, чем фтора и хлора.

При стандартных условиях бром — жидкость. Концентрация вещества в жидкой фазе больше, чем в газе, и реакции с жидким бромом протекают зачастую более энергично, чем с газообразным хлором. Например, компактные алюминий и железо, не реагирующие с хлором при комнатной температуре, возгораются при соприкосновении с жидким бромом, хотя энтальпии образования бромидов менее экзотермичны, чем соответствующих хлоридов (-704 и -399 кДж/моль):



Следовательно, различия в течении реакций определяются исключительно кинетическими причинами.

В отличие от хлора, основные электроны атома брома включают не только s - и p -, но и d -электроны. Следствием этого является то, что вакантные d -орбитали атома брома меньше экранированы от положительного заряда ядра и менее эффективно участвуют в образовании связей. Соединения с положительными степенями окисления для брома менее характерны, чем для хлора. Это явление, известное как «вторичная периодичность», будет специально обсуждаться в параграфе 29.2.

Бром применяется в основном при производстве красителей, а также во многих других органических синтезах. Соединения брома используются в качестве фотоматериалов (AgBr) и медикаментов.

Иод. При увеличении главного квантового числа валентных электронов энергетические уровни валентной оболочки сближаются, а энергия взаимодействия электронов с ядром уменьшается. Свободный иод — твердое вещество с заметным металлическим блеском, обусловленным частичной делокализацией электронов в молекулярной кристаллической решетке. Потенциал ионизации атома иода уже настолько мал, что становится возможным реальное существование катиона I^+ . В воде он неустойчив, а в неводном, например эфирном, растворе может быть получен в результате диспропорционирования I_2 :



Реакционная способность твердого иода заметно меньше, чем других галогенов, хотя при нагревании он легко реагирует со многими элементами, образуя иодиды.

Соединения иода, в которых он находится в положительных степенях окисления, — оксиды, оксокислоты и их соли, пожалуй, столь же характерны для него, как и иодиды.

Основное применение иода и его соединений связано с фармацевтической промышленностью, медициной и фотографией. В аналитической химии окисление иодид-иона I^- до свободного иода используется в иодометрии (см. параграф 22.7).

Астат. В природе этот элемент не встречается и получен искусственно при бомбардировке атомов висмута α -частицами. Наиболее долгоживущий из полученных изотопов $^{210}_{85}At$ имеет период полураспада 8,3 ч.

Химические свойства астата подобны свойствам иода, но высшая степень окисления (+7) для At менее характерна, чем для иода.

Если какое-то количество атомов астата добавить к иоду, то в дальнейших химических реакциях аstat будет сопровождать иод. Это подобие свойств используется в медицине. Астат является очень удобным α -излучателем для радиотерапии раковых опухолей. Химики синтезировали препараты иода, избирательно концентрирующиеся в различных органах, а поскольку аstat сопровождает иод, то это его свойство позволяет вместе с препаратами иода вводить радиоактивный аstat.

21.3. Галогеноводороды

Соединения галогенов с водородом — галогеноводороды — образуются во многих реакциях с участием галогенов: при их взаимодействии с водой, в реакциях с органическими веществами, при гидролизе галогенидов и т. д. Некоторые свойства галогеноводородов приведены в табл. 21.2.

Таблица 21.2

Физико-химические свойства галогеноводородов

Величина	HF	HCl	HBr	HI
ΔH_{298}° , кДж/моль	–271	–92	–36	+27
Энергия разрыва связи H—Гал, кДж/моль	569	432	366	298
Межъядерное расстояние, нм	0,092	0,127	0,141	0,161
Дипольный момент, D	1,91	1,03	0,79	0,42
Температура плавления, °C	–83	–114	–87	–51
Температура кипения, °C	19	–85	–67	–35
Стандартное состояние	Газ	Газ	Газ	Газ

При образовании связи H—Гал образуется молекула с полярной ковалентной одинарной связью. По мере увеличения главного квантового числа валентного электрона в ряду F—I размеры его атомной орбитали увеличиваются, а плотность электронного облака уменьша-

ется. В соответствии с этим в ряду HF — HI увеличивается межатомное расстояние и уменьшается энергия связи H—Гал. Уменьшение энергии связи атома галогена с маленьким атомом водорода происходит в большей мере, чем одинаковых атомов галогенов между собой (рис. 21.3). Следствием этого является резкое падение значений теплоты образования галогеноводородов в ряду HF — HBr, а HI в стандартных условиях образуется из простых веществ уже с поглощением теплоты.

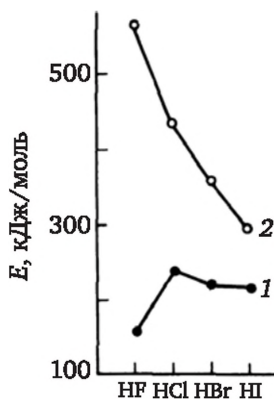


Рис. 21.3. Изменение энергий связи Гал—Гал (1) и H—Гал (2) в ряду F — Cl — Br — I

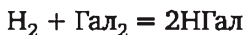
В соответствии с изменением электроотрицательности галогенов полярность связи H—Гал в ряду HF — HI уменьшается.

При стандартных условиях галогеноводороды — бесцветные ядовитые газы с резким удушливым запахом. Температура кипения фтороводорода аномально велика вследствие образования очень прочных водородных связей в жидком HF.

Смещение электронной плотности от водорода в HF еще больше, чем в молекуле воды, и в жидком фтороводороде существуют длинные цепи, образованные за счет водородных связей. Даже в газовой фазе фтороводород заметно ассоциирован, и в зависимости от температуры и давления в парах присутствуют молекулы от (HF)₂ до (HF)₉. Для остальных галогеноводородов водородные связи не характерны.

Получение. Существует три основных пути получения галогеноводородов.

1. Прямой синтез из элементов:



Фтор и хлор реагируют с водородом по цепному механизму. Реакции идут практически до конца. Таким способом получают в настоящее время основную долю HCl, сжигая смесь водорода с хлором в специальных горелках.

Бром и иод реагируют с водородом более спокойно, но при температуре взаимодействия получается равновесная смесь газов, и синтези-

ровать таким путем чистые бромоводород и йодоводород можно только при сравнительно низких температурах (200—250°C) при избытке водорода с применением гетерогенных катализаторов (Pt).

2. Вытеснение из солей. Газообразные галогеноводороды выделяются при действии кислот на ионные галогениды. При этом существенно, чтобы кислота была нелетуча и не проявляла бы окислительных свойств.

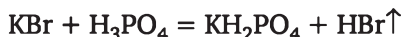
Серная кислота пригодна для получения HF и HCl:



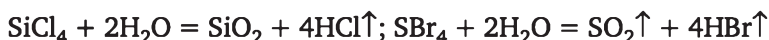
Основное количество фтороводорода получается именно таким путем при переработке фторапатита в фосфорные удобрения. Бромоводород и особенно йодоводород окисляются концентрированной серной кислотой до простых веществ:



При получении HBr и HI можно использовать фосфорную кислоту, которая практически не проявляет окислительных свойств:



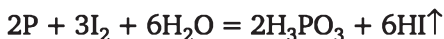
3. Гидролиз галогенидов. Большинство галогенидов неметаллов нацело гидролизуются. Если воды мало, то галогеноводороды выделяются в виде газов:



Практически наиболее удобны реакции гидролиза галогенидов фосфора:



При получении HI специальный синтез PI_3 не требуется; на смесь иода с красным фосфором непосредственно воздействуют водой:



Образующаяся фосфористая кислота не является окислителем, нелетуча, и таким путем можно получить чистый йодоводород.

Свойства. Галогеноводороды очень хорошо растворимы в воде. При комнатной температуре 1 объем воды растворяет ≈ 450 объемов HCl или HI (рис. 21.4). Бромоводород растворим еще лучше, а HF смешивается с водой в любых отношениях.

В водных растворах молекулы HГал диссоциируют на ионы H^+ и Гал $^-$, т. е. их водные растворы являются кислотами. Диссоциации

способствуют большая полярность связи Н—Гал и значительная энергия гидратации протона. Кроме того, возможность диссоциации определяется прочностью связи Н—Гал: HF — слабая кислота, тогда как для остальных галогеноводородов константы диссоциации в растворе очень велики и возрастают от HCl к HI:

	HF	HCl	HBr	HI
$E_{\text{св}}, \text{кДж/моль}$	565	431	364	297
K_a	$6 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^9$	$2 \cdot 10^{11}$

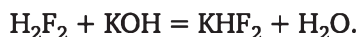


Рис. 21.4. Растворение HCl в воде:

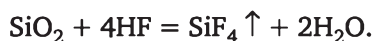
верхняя колба заполнена газообразным HCl. Если в нее ввести несколько капель воды, то HCl растворяется, в колбе создается разрежение, и вода в нее бьет фонтаном. Подобный эффект наблюдается при заполнении колбы любым хорошо растворимым в воде газом (HГал, NH₃)

Раствор HF в воде называется фтороводородной (плавиковой) кислотой, а HCl — хлороводородной (соляной).

Ассоциация молекул HF наблюдается и в плавиковой кислоте. Например, в растворе с общей концентрацией 1 моль/л HF концентрация ионов HF₂⁻ в 10 раз больше, чем ионов F⁻. Поэтому при нейтрализации плавиковой кислоты на первой стадии образуются гидрофториды:

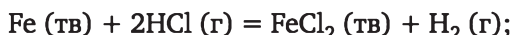


Характерное свойство плавиковой кислоты, так же как и газообразного HF, — легкость взаимодействия с кварцем, стеклом и другими материалами и минералами, содержащими SiO₂:

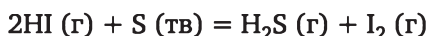
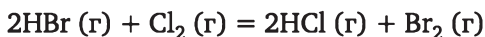


Возможность такой реакции определяется не столько особенностями HF, сколько конкуренцией связей Si—O и Si—F (см. параграф 24.7).

Полярность связи H—Гал обусловлена переносом электронной плотности с водорода на галоген. Это определяет степени окисления атомов H^{+1} и $Гал^{-1}$ и в соответствии с этим окислительно-восстановительные свойства молекул. При повышенных (100—200°C) температурах галогеноводороды легко реагируют с металлами:



В этих реакциях за счет H^{1+} галогеноводороды проявляют окислительные свойства. В то же время, за исключением HF, все они могут выступать в роли восстановителей за счет ионов Гал⁻:



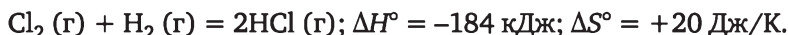
Иодоводород горит в кислороде



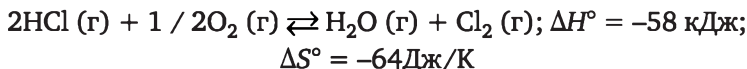
Хотя эта реакция обратима ($\Delta H < 0$, $\Delta v < 0$, $\Delta S < 0$), температура, при которой $\Delta G^0 = 0$ и $K = 1$, столь велика (4000 K), что в реальных условиях равновесие нацело сдвинуто в сторону образования иода и воды.

Бромоводород окисляется с меньшим экзоэффектом (–138 кДж), а в случае HCl достижение состояния равновесия возможно в реальных условиях. Реакция окисления HCl может быть использована для сравнения окислительных свойств кислорода и хлора при высоких температурах.

Возьмем две реакции восстановления:



Разность этих реакций



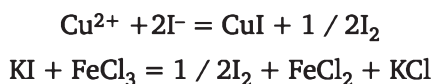
отражает конкуренцию кислорода и хлора как окислителей. Для этого равновесия $K = 1$ при 890 K, или $\approx 600^\circ\text{C}$. Ниже 600°C идет экзотермическое окисление HCl кислородом, выше — эндотермическое окисление воды хлором. Это равновесие было положено в основу промышленного получения хлора — смесь хлороводорода с воздухом пропускали при $\approx 400^\circ\text{C}$ над катализатором (CuCl_2).

Реакция фтороводорода с кислородом $\text{HF} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{F}_2 + \text{H}_2\text{O}$ сильно-эндотермична ($\Delta H^\circ = +300 \text{ кДж}$), и равновесие окисления HF нацело сдвинуто влево практически при любых температурах.

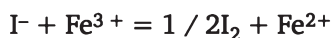
В водных растворах, как это очевидно из значений K_a , галогеноводороды (кроме HF) полностью диссоциированы на ионы. Ионы Гал⁻ обладают только восстановительными свойствами, которые (см. значения E°) возрастают от Cl^- к I^- . Например, ион I^- легко окисляется некоторыми ионами металлов:



или



или



Поэтому многие иодиды металлов не могут существовать в водных растворах.

21.4. Оксиды галогенов

Соединения хлора, брома и иода с более электроотрицательным кислородом относятся к классу оксидов. О фторидах кислорода говорилось при обсуждении свойств кислорода (см. параграф 20.6).

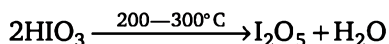
Известны оксиды галогенов в следующих степенях окисления:

+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7
Cl_2O	—	—	ClO_2	—	Cl_2O_6	Cl_2O_7
Br_2O	—	—	BrO_2	—	BrO_3	(Br_2O_7)
—	—	—	$[\text{I}_2\text{O}_4], [\text{I}_4\text{O}_9]$	I_2O_5	—	(I_2O_7)

Высшие оксиды брома и иода в чистом виде не выделены. Все они, за исключением I_2O_4 и I_4O_9 , — кислотные оксиды и при взаимодействии с водой образуют кислоты.

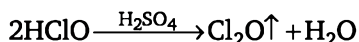
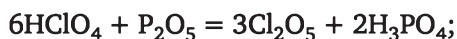
Оксиды хлора и брома термодинамически неустойчивы — энтальпии их образования из простых веществ положительны, следовательно, распад на простые вещества происходит экзотермически. Это означает, что оксиды хлора и брома существуют только благодаря кинетической заторможенности процессов разложения. При повышении температуры или при попадании посторонних веществ, а часто и без видимых причин они разлагаются иногда со взрывом. Оксиды брома менее устойчивы, чем оксиды хлора, и существуют только при минусовых температурах.

Из соединений иода с кислородом настоящими оксидами являются I_2O_5 и очень неустойчивый I_2O_7 . Соединения I_2O_4 и I_4O_9 следует рассматривать как соли иодноватой кислоты HIO_3 — это $(IO)IO_3$ и $I(IO_3)_3$. Из всех соединений галогенов с кислородом I_2O_5 — единственный термодинамически устойчивый оксид. Он легко получается при термическом разложении соответствующей кислоты:

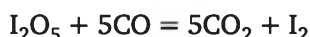


Выше $300^\circ C$ I_2O_5 спокойно разлагается на простые вещества.

Получают оксиды галогенов дегидратацией соответствующих кислот:



Все оксиды галогенов обладают сильными окислительными свойствами и используются как окислители. Например, ClO_2 применяется для отбеливания бумажной массы, стерилизации воды и т. д.; I_2O_5 обладает специфическим свойством легко окислять оксид углерода (II)



и используется при количественном определении CO.

21.5. Кислородные кислоты галогенов

При взаимодействии с водой оксиды галогенов образуют кислоты, в которых галогены проявляют исключительно нечетные степени окисления. Известны кислоты (или отвечающие им соли) в следующих степенях окисления:

+1	+3	+5	+7
HГалО	HГалO ₂	HГалO ₃	HГалO ₄

Их названия производятся от названия элемента. Например, для хлора:

Формула	Систематическое название	Традиционное название	Название соли
HClO	Оксохлорат(I) водорода	Хлорноватистая кислота	Гипохлориты
HClO ₂	Диоксохлорат(III) водорода	Хлористая кислота	Хлориты
HClO ₃	Триоксохлорат(V) водорода	Хлорноватая кислота	Хлораты
HClO ₄	Тетраоксохлорат(VII) водорода	Хлорная кислота	Перхлораты

Из всех оксогоалогенатов водорода только три получены как индивидуальные вещества:

HClO_4 — бесцветная подвижная жидкость, термически нестабильна, взрывоопасна;

HIO_3 — белые гигроскопичные кристаллы, плавятся при 110°C , отщепляя воду;

H_5IO_6 — ортоиодная кислота, белые кристаллы, плавятся с разложением при 130°C .

Остальные известны только в растворах, причем сила кислот растет в ряду $\text{HГалО} — \text{HГалО}_4$. Такая последовательность определяется строением кислот, которые включают два типа связей центральных атомов галогенов с кислородом: связь Гал—ОН с гидроксидным кислородом и связь Гал—О с негидроксидным кислородом (см. параграф 16.2).

В простейшем случае в молекуле H—O—Гал на атоме кислорода создается эффективный отрицательный заряд за счет переноса электронной плотности с атомов водорода и галогена. При этом эффективные положительные заряды и галогена и водорода невелики, т. е. степень ионности связи O—H мала. Когда в молекуле появляется негидроксидный кислород, электронная плотность, переносимая с атома водорода, частично переносится и на него, т. е. эффективный положительный заряд на водороде возрастает по мере увеличения числа атомов негидроксидного кислорода в молекуле. Очевидно, что, чем больше такой заряд, тем больше степень ионности связи O—H , тем легче идет отщепление протона. Делокализация электрона по всем атомам кислорода в оставшемся анионе делает анион более симметричным и тем самым упрочняет его, что также способствует диссоциации кислоты.

Например, константы диссоциации кислородных кислот хлора меняются следующим образом:

H—OCl	H—OClO	H—OClO_2	H—OClO_3
$3,2 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$\sim 10^1$	$\sim 10^{10}$

Кислоты HГалО и HГалО_2 относятся к слабым, HГалО_3 и HГалО_4 — к сильным. Хлорная кислота — одна из самых сильных неорганических кислот.

Поскольку большинство кислородных кислот галогенов неустойчивы и существуют только в растворах, химические свойства их самих и образуемых ими солей определяются прежде всего состоянием и устойчивостью соответствующих анионов в кислых, нейтральных и щелочных растворах.

21.6. Окислительно-восстановительные реакции оксогоалогенатных анионов в водных растворах

Возможность тех или иных окислительно-восстановительных реакций в водных растворах удобнее всего обсуждать, рассматривая систему восстановительных потенциалов возможных участников реакций.

Поэтому, прежде чем приступить к изучению этого параграфа, просмотрите, пожалуйста, еще раз гл. 18 и убедитесь в том, что Вы усвоили изложенный в ней материал.

Рассмотрим окислительно-восстановительные реакции оксогологенатных ионов в водных растворах на примере наиболее важной системы $\text{Cl}_2\text{—H}_2\text{O}$. В упрощенном варианте схема восстановительных потенциалов для этой системы в стандартном кислом растворе выглядит так (E° , В) (рис. 21.5).

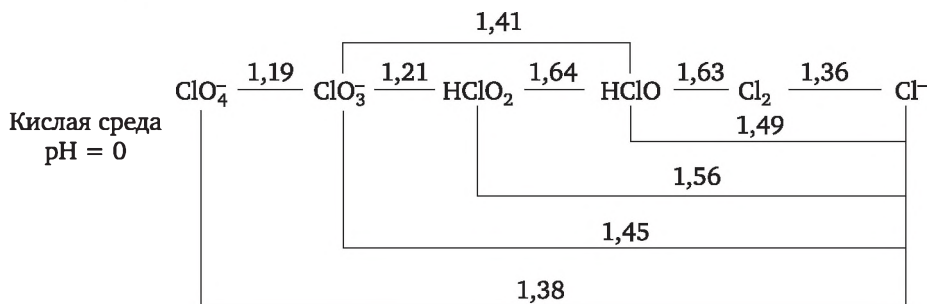


Рис. 21.5

Из этой схемы следует, что с позиций термодинамики в системе $\text{Cl}_2\text{—H}_2\text{O—H}^+$ должны протекать следующие превращения:



Кроме того, поскольку значения почти всех потенциалов более положительны, чем потенциал восстановления кислорода ($E^\circ = +1,23$ В), каждый из участников должен окислять воду. В частности,



Таким образом, суммарной реакцией взаимодействия хлора с водой в кислом растворе с учетом всех процессов диспропорционирования должна быть реакция



и термодинамически устойчив только ион Cl^- .

В щелочной среде потенциалы полуреакций, включающих ионы водорода, становятся менее положительными, тогда как E° перехода $\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}^-$ сохраняется неизменным (E° , В) (рис. 21.6).

Из этой схемы следует, что в щелочном растворе не только оксхлоратные анионы, но и сам хлор должны диспропорционировать:



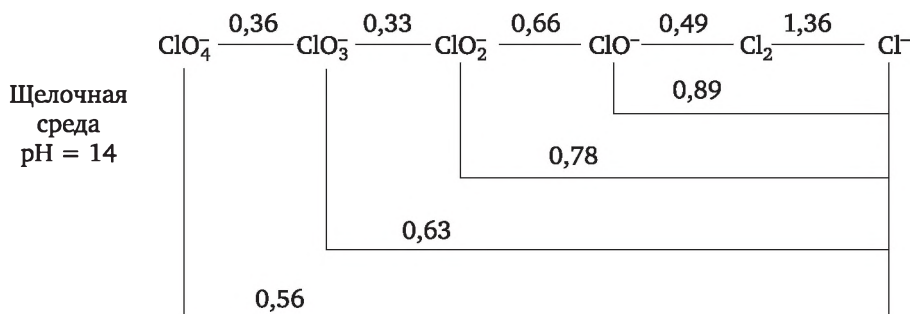


Рис. 21.6

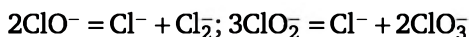
Если в кислой среде хлор должен окислять воду, то в щелочной он (и оксохлоратные анионы) должен окислять гидроксид, потенциал восстановления кислорода до которого $E^\circ = 0,40$ В:



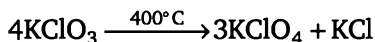
В заключение обратим внимание читателя на то, что в кислой среде $E^\circ_{\text{к}}$ перехода $\text{ClO}^- \rightarrow \text{Cl}_2$ равен 1,63 В, в щелочной $E^\circ_{\text{щ}} = 0,49$ В, а значит, в нейтральной $E^\circ_{\text{н}} = 1,06$ В, т. е. менее положителен, чем E° перехода $\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}^-$, который не зависит от pH.

Теперь рассмотрим те же процессы с позиций кинетики. По мере увеличения симметрии анионов и координационного числа хлора в ряду $\text{ClO}^- \rightarrow \text{ClO}_4^-$ реакционная способность анионов падает. Небольшой по размерам, очень симметричный тетраэдрический анион ClO_4^- , в котором лишний электрон равномерно делокализован по всем четырем атомам кислорода, кинетически весьма инертен. Он очень плохо обменивается своим кислородом с молекулами воды, совершенно не гидролизуется, практически не проявляет донорных свойств и не выступает в роли лиганда в комплексах. Разбавленная хлорная кислота практически не проявляет окислительных свойств.

Указанная последовательность в изменении реакционной способности приводит к тому, что реакция хлора с водой или со щелочью с образованием аниона ClO^- протекает быстро, но дальнейшее диспропорционирование ClO^- при комнатной температуре не идет. Повышение температуры увеличивает скорость реакций, и в горячих растворах гипохлоритный анион быстро переходит в хлоритный, который в свою очередь переходит в хлоратный:



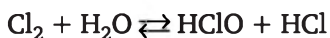
но перхлоратный анион и при этих температурах не образуется. Его можно получить, нагревая хлораты без катализаторов выше температуры плавления, например,



С позиций кинетики важно еще одно обстоятельство. Известно, что зарождение новой фазы — всегда процесс относительно медленный. Поэтому реакции окисления воды или гидроксид-иона, сопровождающиеся образованием в растворе и выделением газообразного кислорода, протекают медленнее, чем полностью гомогенные реакции диспропорционирования.

Таким образом, совокупность термодинамических и кинетических факторов приводит к следующим реальным взаимодействиям в системе $\text{Cl}_2 - \text{H}_2\text{O}$.

1. При насыщении воды хлором на холоду ($0-20^\circ\text{C}$) он диспропорционирует с образованием сильной кислоты HCl . При этом кислотность среды возрастает (pH уменьшается) и в соответствии с уравнением Нернста (см. разд. 18.3) E перехода $\text{ClO}^- - \text{Cl}_2$ увеличивается от 1,06 В при $\text{pH} = 7$ до 1,36 В при $\text{pH} = 4,5$. В результате при растворении хлора в холодной воде быстро устанавливается равновесие

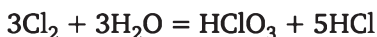


При хранении такого раствора медленно идет реакция

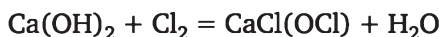


Увеличение концентрации HCl и уменьшение концентрации хлора приводит к смещению равновесия влево. Таким образом, со временем из раствора выделяется кислород, а концентрация HClO уменьшается, причем солнечный свет является хорошим катализатором реакции.

2. При насыщении хлором горячей воды ($70-80^\circ\text{C}$) растворимость газа уже существенно меньше, и вместо HClO в растворе накапливается хлорноватая кислота HClO_3 :



3. При действии хлора на холодный раствор щелочи образуются гипохлориты. В частности, в промышленности таким образом получают белильную известь:



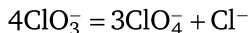
Двухкислотное основание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ дает смешанную соль $\text{Ca} \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{OCl} \end{array}$.

4. При действии хлора на горячий ($70-80^\circ\text{C}$) раствор щелочи получают хлораты. Например, по реакции

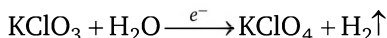


получают хлорат калия — бертолетову соль. Хлорат калия плохо растворим в воде и при насыщении раствора выпадает в осадок.

Как уже говорилось, получить в растворе путем диспропорционирования ион ClO_4^- невозможно по кинетическим причинам, хотя константа равновесия

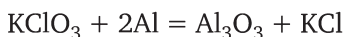
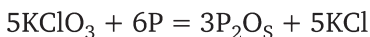
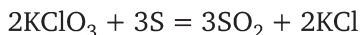


очень велика и равна 10^{29} . Обычно перхлораты получают электрохимическим окислением хлоратов:



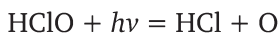
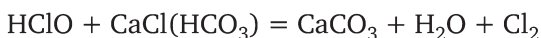
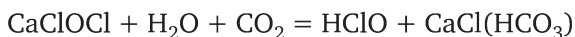
На катоде выделяется водород, а в анодном пространстве накапливается KClO_4 .

Соли кислородных кислот галогенов более устойчивы, чем сами кислоты, но при повышенных температурах они являются сильными окислителями. Так, например, смеси KClO_3 с углеродом, серой, фосфором, алюминием или органическими веществами с яркой вспышкой сгорают при поджигании и взрываются при ударе:



Хлорат калия используется в спичечной промышленности — головка спички содержит KClO_3 и какой-либо восстановитель (горючее вещество) — обычно серу или сульфиды. На коробок наносят слой, содержащий красный фосфор и стеклянный порошок. Теплоты, выделяющейся при трении головки об эту шероховатую поверхность, достаточно для воспламенения крупинок фосфора в контакте с KClO_3 головки, от чего загорается вся головка. Хлораты, как и перхлораты в смеси с органическими веществами (сахаром) или металлами (Mg, Al), являются непременной составной частью твердотопливных ускорителей для ракет, а также бенгальских огней и других пиротехнических устройств.

Из других солей наиболее широко производится и применяется смешанная соль хлорид-гипохлорит кальция CaClOCl — действующее вещество белильной извести. Ее применение основано на том, что уже в слабокислых растворах, получающихся при действии атмосферного CO_2 , происходит выделение хлорноватистой кислоты, которая затем либо реагирует с хлорид-ионом, либо разлагается под действием света:



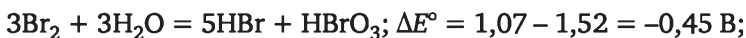
В любом случае в системе появляется чрезвычайно сильный окислитель — сама кислота, свободный хлор или атомарный (в момент выде-

ления) кислород. Хлорная известь широко применяется для отбеливания тканей, волокон, бумаги, для обеззараживания сточных вод, для дезинфекции и т. д.

Для систем $\text{Br}_2 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{I}_2 - \text{H}_2\text{O}$ общая качественная картина взаимодействий совершенно такая же, как и для рассмотренной системы $\text{Cl}_2 - \text{H}_2\text{O}$.

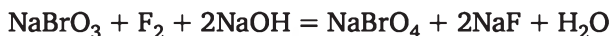
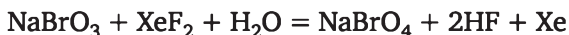
Различия обусловлены следующими причинами. Во-первых, увеличение размеров ионов и их поляризуемости приводит к увеличению скорости диспропорционирования ионов ГалО^- и ГалО_2^- . Поэтому уже при комнатной температуре реакции брома и иода со щелочами идут с образованием бромат- и иодат-иона. Ион BrO^- устойчив только при 0°C , а IO^- вообще не образуется.

Во-вторых, ΔE° реакций диспропорционирования галогенов в ряду $\text{Cl}_2 - \text{Br}_2 - \text{I}_2$ заметно увеличивается по абсолютной величине:



Используя уравнение Нернста (см. параграф 18.3), находим, что $\Delta E = 0$ при pH равных соответственно 4,5; 7,6; 11,0. Следовательно, вода «слишком кислая» для того, чтобы равновесия реакций с бромом, а особенно с иодом, были заметно смещены вправо, тем более что появление в результате реакции HBr и HI сразу же еще больше увеличивает кислотность. Поэтому бром и иод при растворении в воде остаются в форме молекул Br_2 и I_2 . Диспропорционирование брома происходит в слабощелочном, а иода — только в сильнощелочном растворе.

И, в-третьих, следует отметить очень большой положительный потенциал полу-реакции восстановления перброматного аниона: $E^\circ_{\text{BrO}_4^- / \text{BrO}_3^-} = +1,76 \text{ В}$. Поэтому ион BrO_3^- практически не проявляет восстановительных свойств и может быть окислен только такими сильными окислителями, как XeF_2 или свободный фтор:



Трудности получения иона BrO_4^- , так же как и сама возможность его существования в водном растворе, обусловлены еще и кинетическими причинами — он слишком медленно образуется, но зато и медленно разлагает воду.

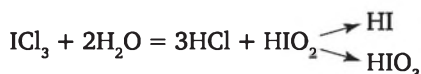
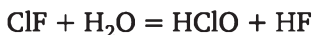
21.7. Интергалогениды

Так называют соединения галогенов друг с другом. Наряду с кислородом каждый из галогенов может образовывать соединения с другими более электроотрицательными галогенами, например ClF_3 , BrCl , ICl_3

или IF_7 . В этих соединениях более легкий, а значит, и более электроотрицательный галоген находится в отрицательной степени окисления, более тяжелый — в положительной. Большинство интергалогенидов — это фториды.

Устойчивым фторидом хлора является ClF_3 , бром образует BrF_5 , а иод — IF_7 .

Все интергалогениды имеют кислотный характер, немедленно и полностью гидролизуются водой:



Жидкие при обычных условиях интергалогениды используются как растворители в некоторых реакциях, фториды хлора и брома — как активные фторирующие агенты.

С теоретической точки зрения очень интересна способность галогенов образовывать ионы Гал_3^- , особенно устойчивые в случае иода. Образованием иона I_3^- объясняется хорошая растворимость иода в растворах KI . Электронное строение иона I_3^- подобно строению XeF_2 , к этому вопросу вернемся при рассмотрении химии благородных газов (гл. 28).

Контрольные вопросы

1. Напишите электронные конфигурации атомов галогенов. Что общего между конфигурациями атомов фтора и брома, хлора и иода и в чем их различие?

2. При сгорании фосфора в кислороде выделяется примерно в 1,7 раза больше энергии, чем при сгорании его в хлоре. Но для того, чтобы фосфор горел в кислороде, его надо зажечь, а в хлоре он загорается сам. Как это объяснить?

3. Запишите реакции получения галогенов, используя для окисления солей KГал дихромат калия в сернокислой среде.

4. Перечислите свойства фтора, которые отличают его от остальных галогенов.

5. Какой элемент окисляется, а какой восстанавливается: 1) при горении воды во фторе; 2) при диссоциации гексафторида урана на пentaфторид (для газофазной реакции константа равна 1 при 1000°C)?

6. Сравните энергии связи в молекулах F_2 и Cl_2 и покажите, какая из молекул должна быть при прочих равных условиях более реакционноспособна.

7. Используя материал гл. 13, сопоставьте механизмы реакции $\text{H}_2 + \text{Гал}_2$ для ряда $\text{F} - \text{I}$.

8. Рассмотрите, как будет протекать гидролиз хлоридов элементов третьего периода от натрия до серы. Какие из них можно использовать для получения HCl ?

9. Полагая, что изменение энтропии в реакции окисления HF кислородом такое же, как и HCl, рассчитайте для нее $\lg K$ при стандартных условиях и при 600°C, когда скорость реакции уже достаточно велика. Укажите направление изменения константы равновесия с повышением температуры.

10. Что будет получаться при термическом разложении Cl_2O_7 и I_2O_5 ? Какие элементы выступают в роли окислителей и восстановителей в этих реакциях?

11. Какая кислота получится, если сжечь Cl_2O_7 в водороде?

12. Учítывая, что галогены образуют кислоты только в нечетных степенях окисления, напишите уравнения реакций с водой всех оксидов хлора. Почему ClO_2 , как и Cl_2O_6 , называют смешанным ангидридом?

13. Напишите формулы кислот: иодноватой, бромноватистой, хлористой, плавиковой, ортоиодной, хлорной, соляной.

14. Напишите реакции превращения HClO в результате: а) освещения раствора солнечным светом; б) нагревания раствора; в) добавления к раствору водоотнимающего вещества, например P_2O_5 .

15. Если несколько кристалликов иода бросить в раствор щелочи, то иод быстро растворяется с образованием бесцветного раствора. Если к полученному раствору добавить кислоты, например соляной, то иод выделяется из раствора. Напишите уравнения реакций.

16. В соединении Cl_3N хлор находится в степени окисления +1. Напишите уравнение реакции гидролиза этого соединения.

17. Напишите уравнения и объясните реакции гидролиза ClF_3 , BrF_5 и IF_7 .

Глава 22

ЭЛЕМЕНТЫ VI ГРУППЫ — ХАЛЬКОГЕНЫ

Групповое название этих элементов — халькогены, — означающее «рождающие руды», обусловлено тем, что основные рудные месторождения — оксидные (железа, титана, алюминия, меди) или сульфидные (железа, меди, полиметаллические).

В основном состоянии атомы халькогенов имеют конфигурацию ns^2np^4 с двумя неспаренными p -электронами. Электроотрицательности элементов VI группы таковы, что с большинством других элементов они образуют халькогениды, в которых находятся в степени окисления -2 . Лишь в соединениях с кислородом и галогенами сера, селен, теллур существуют в положительных степенях окисления, почти исключительно четных: $+4$ и $+6$, но не $+2$. Эта степень окисления реализуется лишь в соединениях полония.

Наличие в атомах халькогенов двух неспаренных электронов приводит уже в простых веществах к альтернативной возможности образования либо кратной связи между двумя атомами в молекулах Э_2 , либо одинарной связи в цепочечных структурах. В случае кислорода π_{p-p} -связи оказываются сравнимы по прочности с σ_{p-p} -связью, и образование кратной связи в молекуле O_2 дает больший выигрыш в энергии, чем образование цепочечных структур. В случае S, Se и Te, наоборот, энергетически выгодно образование цепей Э_n . Связанные ван-дер-ваальсовыми силами они образуют наиболее устойчивые формы простых веществ.

Для серы наибольший выигрыш в энергии получается при образовании молекулы S_8 (см. рис. 7.6). Участие в образовании связи взаимно перпендикулярных p -орбиталей приводит к появлению валентного угла между связями в цепи, близкого к 90° , и молекула S_8 имеет форму короны.

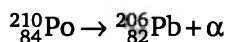
По мере увеличения главного квантового числа и размеров орбиталей ширина запрещенной зоны между заполненной np - и вакантной nd - зонами в твердых веществах уменьшается. Кислород и сера — диэлектрики, в кристаллах Se и Te появляются металлический блеск и отчетливо выраженные полупроводниковые свойства, а Po образует металлическую кристаллическую решетку.

В природе элементы VI группы сосредоточены в рудных месторождениях, где они связаны с металлами. Значительная часть серы находится либо в самородном состоянии, образуя мощные залежи, либо в форме

различных сульфатов, в основном это $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — гипс и CaSO_4 — ангидрит, а также BaSO_4 , SiSO_4 , MgSO_4 , Na_2SO_4 .

Селен и теллур встречаются в природе практически исключительно в степени окисления -2 в виде примесей в сульфидных минералах.

Полоний — радиоактивный элемент, который образуется как продукт радиоактивного распада урана и тория. Наиболее долгоживущий изотоп $^{210}_{84}\text{Po}$ испускает α -частицы с периодом полураспада 138,4 дня, превращаясь в свинец:



22.1. Получение и физические свойства

Как мы говорили, кислород в промышленности получают из воздуха. Основную массу серы добывают, извлекая самородную серу. Если сера залегает на большой глубине, ее расплавляют перегретым водяным паром и выносят на поверхность сжатым воздухом. Кроме того, в настоящее время значительное количество серы получают окислением сероводорода. Селен и теллур получают из отходов сернокислотного производства или при комплексной переработке сульфидных руд.

Основные физико-химические характеристики простых веществ приведены в табл. 22.1.

Таблица 22.1

Физико-химические свойства халькогенов

Величина	O	S	Se	Te	Po
Энергия ионизации атомов I_1 , эВ (кДж/моль)	13,6 (1310)	10,4 (1000)	9,7 (925)	9,0 (867)	8,4 (810)
Сродство атомов к электрону, эВ (кДж/моль)	1,5 (142)	2,1 (200)	2,0 (195)	2,0 (190)	1,3 (127)
Электроотрицательность	3,5	2,4	2,5	2,0	1,8
Орбитальный радиус атома, нм	0,045	0,081	0,092	0,111	0,121
Энтальпия атомизации, кДж/моль	249	277	223	216	146
Энтальпия диссоциации молекул Δ_2 , кДж/моль	498	425	310	264	188
Межъядерное расстояние в молекулах Δ_2 , нм	0,121	0,189	0,217	0,256	—
Температура плавления, °C	–219	119	217	450	254
Температура кипения, °C	–183	445	685	990	962
Стандартное состояние	Газ, O_2	Кристаллы (ромб.)	Кристаллы (гекс.)	Кристаллы (гекс.)	Кристаллы (мет.)

В воде сера, селен и теллур практически нерастворимы. Сера хорошо растворяется в сероуглероде CS_2 и в некоторых органических растворителях. Селен не растворяется в углеводородах и плохо растворим в CS_2 , а теллур вообще не растворяется без химического взаимодействия с растворителем.

Роль кислорода в процессах жизнедеятельности очень велика, и об этом уже говорилось. Сера входит в состав многих белков, в частности яичного белка — альбумина. При разложении белка в результате гниения сера выделяется в виде сероводорода, поэтому тухлое яйцо пахнет сероводородом. Селен и теллур не играют заметной роли в биохимических процессах, все их соединения чрезвычайно ядовиты и часто вызывают устойчивую аллергию.

22.2. Химические свойства

Изменения в строении электронных оболочек атомов халькогенов принципиально не отличаются от того, что мы видели в VII группе:

O $[1s^2]2s^2p^4$;

S $[1s^22s^2p^6]3s^2p^4(3d^0)$;

Se $[1s^32s^3p^63s^2p^6d^{10}]4s^2p^4(4d^0)$;

Te $[1s^32s^3p^63s^2p^6d^{10}4s^2p^6d^{10}]5s^2p^4(5d^0)$;

Po $[1s^32s^3p^63s^2p^6d^{10}4s^2p^6d^{10}5s^2p^6d^{10}]6s^2p^4(6d^0)$.

Как и в случае галогенов, на закономерное увеличение размеров атомов и электронных орбиталей налагаются особенности строения электронной оболочки. В атоме серы появляются p -электроны в остоле и вакантные $3d$ -орбитали. У селена в остоле появляются d -электроны, а у полония — f -электроны. Все это приводит к немонотонному изменению эффективного заряда, действующего на внешние электроны, и, как следствие этого, к немонотонности в изменении свойств, особенно заметной при сравнении соединений, в которых элементы имеют высшие степени окисления.

Химические свойства кислорода обсуждались ранее (см. гл. 20). Основные его отличия от остальных элементов группы — во-первых, повышенная прочность π_{p-p} -связей и, как следствие этого, тенденция к образованию кратных связей и, во-вторых, практически полное отсутствие соединений с положительными степенями окисления.

При увеличении размеров p -орбиталей условия π -перекрывания ухудшаются и π -связи становятся менее прочными, зато появляется тенденция к образованию цепей. Сера в этом отношении занимает особое место, так как наличие двух неспаренных валентных электронов и близость значения энергии связи $S-S$ к значениям энергии связи серы с другими неметаллическими элементами (H, O, Cl) позволяет сере образовывать соединения, содержащие гомоцепи $-S-S-S-$, включающие до 100 атомов серы. Селен и теллур образуют бесконечные цепи в кристаллах простых тел, но в соединениях такие цепи уже неустойчивы.

Сера. Существует несколько аллотропных модификаций серы. При стандартных условиях устойчива ромбическая сера — вещество желтого цвета, кристаллы которого построены из молекул S_8 и легко получаются при кристаллизации серы из CS_2 . При $95,5^\circ\text{C}$ происходит полиморфное превращение, и ромбическая сера переходит в моноклинную, кристаллы которой получаются при кристаллизации расплава ($119,2^\circ\text{C}$). Кольца S_8 , устойчивые при температуре плавления, выше $150\text{—}160^\circ\text{C}$ начинают разрываться и соединяться друг с другом, образуя цепи S_∞ . При этом вязкость расплава резко (примерно в 3000 раз) возрастает. Дальнейшее повышение температуры приводит к разрыву цепей на более короткие фрагменты, и вязкость уменьшается (рис. 22.1). Максимум вязкости наблюдается при 200°C . Если такой расплав резко охладить, например вылить в холодную воду, то получится резиноподобная масса почти черного цвета — пластическая сера, в которой сохраняются цепочечные молекулы. В течение нескольких дней совершается перегруппировка цепей, образуются молекулы S_8 , и пластическая сера переходит в ромбическую.

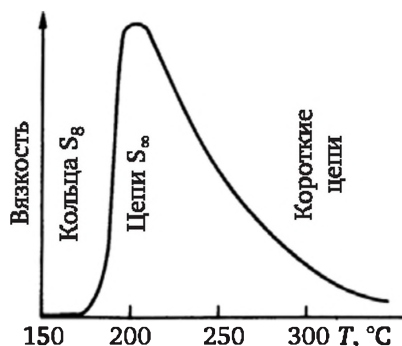
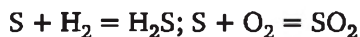


Рис. 22.1. Зависимость вязкости жидкой серы от температуры:
при 150°C вязкость равна 7, а при 200°C — 21 500 усл. ед.

Исследования состава пара показали, что в зависимости от температуры и давления в нем в различных соотношениях присутствуют молекулы S_8 , S_6 , S_4 , S_2 . При температуре кипения ($444,6^\circ\text{C}$) и атмосферном давлении на долю молекул S_8 приходится около 50%. Выше 850°C пар состоит только из парамагнитных молекул S_2 , которые по электронному строению подобны молекулам O_2 .

Твердофазные реакции с участием серы при комнатной температуре практически все заторможены. На холоду сера реагирует лишь с фтором, хлором и ртутью, но жидкая и парообразная сера весьма реакционноспособна. Например, в парах серы горят цинковая пыль, железная проволока, медная лента.

При нагревании сера легко реагирует с водородом, горит в атмосфере кислорода и на воздухе:



Непосредственно сера не соединяется лишь с благородными газами и азотом, а из металлов — с золотом и платиной.

Бинарные соединения серы с менее электроотрицательными элементами, чем она сама, образуют класс сульфидов.

Основное количество добываемой серы перерабатывается в серную кислоту, значительная часть используется в резиновой промышленности для вулканизации резины. Из серы получают дисульфид углерода CS_2 (сероуглерод), используемый как растворитель. Сернистый газ используется как антисептическое средство, а сама сера — для борьбы с некоторыми болезнями и вредителями сельскохозяйственных культур.

Селен. При кристаллизации из раствора в CS_2 , в котором селен находится в виде молекул Se_8 , получают красный селен, аналогичный по строению ромбической сере. В отличие от серы наиболее устойчивая кристаллическая модификация селена построена из длинных цепей, которые располагаются таким образом, что каждый атом селена имеет двух ближайших соседей (в цепи) и четырех более удаленных (из других цепей). Эта форма называется гексагональный, или серый, селен и получается при медленной кристаллизации расплавленного селена. При быстром охлаждении расплава цепи не успевают расположиться в соответствии с кристаллической решеткой, и получается аморфный, или стекловидный, селен.

Ширина запрещенной зоны в кристаллах серого селена достаточно велика (172 кДж/моль), и при комнатной температуре тепловой энергии не хватает для того, чтобы электроны попали в зону проводимости. Поэтому в темноте электропроводимость селена очень мала, но при освещении увеличивается в $\approx 10^3$ раз. На этом эффекте основано применение селена в фотоэлементах. Проводимость возрастает и при нагревании, т. е. селен и в кристаллической, и в стекловидной форме является полупроводником (см. параграф 7.3).

В парах селена, как и серы, существуют молекулы Se_8 , Se_6 , Se_4 и Se_2 , но так как температура кипения селена на ≈ 250 К выше, чем серы, доля многоатомных молекул в парах селена меньше.

Реакционная способность селена заметно ниже, чем серы, но все-таки имеется многочисленный класс селенидов, в которых селен находится в степени окисления -2 . Свойства селенидов во многом подобны свойствам сульфидов.

Теллур. Гексагональный теллур изоморфен серому селену. Кристаллы теллура хрупки, имеют металлический блеск и заметную электропроводимость, что обусловлено малой шириной запрещенной зоны в кристаллах Te (≈ 34 кДж/моль), который, как и селен, обладает полупроводниковыми свойствами. Молекулы Te_8 малоустойчивы, и в парах теллур находится в основном в виде Te_2 . Химическое поведение теллура подобно поведению селена, однако для него характерно повышение координационного числа до шести, что приводит, в частности, к существованию устойчивой ортоформы высшей кислоты: H_6TeO_6 вместо H_2TeO_4 .

Полоний. Увеличение размеров орбиталей ведет к уменьшению потенциала ионизации и нарастанию металлических свойств. В соответствии с этим полоний — металл. По химическим свойствам он похож отчасти на висмут, отчасти на теллур. Как и висмут, полоний осаждается на катоде при электролизе водных солянокислых растворов его соединений. Подобно теллуру он образует летучие соединения с водородом и галогенами.

22.3. Соединения халькогенов с водородом

Некоторые физико-химические свойства халькогеноводородов приведены в табл. 22.2. Изменение валентного угла в молекулах H_2E свидетельствует об уменьшении роли s -электронов при образовании связи и переходе от гибридного sp^3 характера орбиталей в молекуле H_2O к чистым p -орбиталям в молекуле H_2Te .

Таблица 22.2

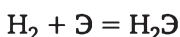
Физико-химические свойства халькогеноводородов

Величина	H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te
ΔH_f° , кДж/моль	-242 (г) -286 (ж)	-20	+30	+100
Средняя энергия разрыва связи Н—Э, кДж/моль	459	360	310	259
Межъядерное расстояние r , нм	0,096	0,134	0,146	0,166
Угол Н—Э—Н, град	104	92	91	90
Температура плавления, °С	0	-86	-66	-51
Температура кипения, °С	100	-60	-41	-2
Стандартное состояние	Жидкость	Газ	Газ	Газ

Как и в случае галогеноводородов, в ряду H_2O — H_2Te энергия связи Э—Н уменьшается более резко, чем связи Э—Э в простых телах. Это приводит к переходу от экзотермических реакций образования H_2O и H_2S к эндотермическим для H_2Se и H_2Te .

Известны три пути получения халькогеноводородов.

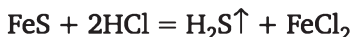
1. Прямой синтез из простых веществ по реакции



малопригоден для получения халькогеноводородов, так как во всех случаях, кроме синтеза воды, равновесия сильно сдвинуты влево. Этот путь используется только для получения небольших количеств особо чистого H_2S .

2. Вытеснение из солей является основным способом получения халькогеноводородов. Как и в случае с галогеноводородами, необхо-

димо, чтобы кислота не являлась окислителем. Наиболее пригодна для этой цели соляная кислота. В лаборатории H_2S обычно получают в аппарате Киппа по реакции



Сульфид железа(II) готовят сплавлением железа с серой. Аналогично могут быть получены H_2Se и H_2Te , например,



3. Гидролитическое разложение некоторых халькогенидов также может быть использовано для получения халькогеноводородов:



но этот способ не имеет практического значения.

При стандартных условиях халькогеноводороды, за исключением воды, — газы с чрезвычайно неприятным удушливым запахом. Они очень ядовиты. При концентрации 1400 мг/м^3 сероводород вызывает острое отравление. При концентрациях больше 3000 мг/м^3 сероводород приводит к немедленной смерти.

Все три газа — H_2S , H_2Se , H_2Te — умеренно растворимы в воде. При обычных условиях их насыщенные растворы имеют примерно одинаковую концентрацию — около $0,1 \text{ моль/л}$. В водных растворах халькогеноводороды дают кислую реакцию вследствие диссоциации

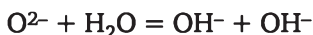


причем по мере уменьшения прочности связи H—ЭН константа диссоциации растет.

	H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te
$E_{\text{св}}, \text{ кДж/моль}$	463	347	276	238
$K_a(1)$	$1,8 \cdot 10^{-16}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$

Диссоциация этих кислот по второй ступени практически отсутствует. Например, для H_2S $K_a(2) = 10^{-14}$.

Таким образом, в отличие от галогеноводородов, халькогеноводороды в водных растворах представляют собой слабые кислоты. Это означает, что ионы Э^{2-} в водных растворах должны быть сильно гидролизваны. Уже говорилось о том, что ион O^{2-} моментально и нацело гидролизуется:



Аналогично реагируют и другие анионы:



Причем в этом случае процесс гидролиза идет глубже, с частичным образованием $\text{H}_2\text{Э}$. Поэтому растворы, например, сульфидов всегда пахнут сероводородом.

С относительно небольшим двухзарядным ионом серы S^{2-} большинство двухзарядных катионов образует прочные ионные (или атомные) кристаллические решетки, и такие сульфиды практически нерастворимы в воде. Ниже приведены значения произведений растворимости некоторых сульфидов:

MnS	$2,5 \cdot 10^{-10}$	PbS	$2,5 \cdot 10^{-27}$
FeS	$5 \cdot 10^{-18}$	CdS	$1,6 \cdot 10^{-28}$
ZnS	$2 \cdot 10^{-24}$	PoS	$5 \cdot 10^{-29}$
NiS	$1 \cdot 10^{-24}$	CuS	$6 \cdot 10^{-36}$
CoS	$2 \cdot 10^{-25}$	HgS	$4 \cdot 10^{-53}$
SnS	$2,5 \cdot 10^{-27}$	PtS	$8 \cdot 10^{-73}$

Растворимость селенидов и теллуридов несколько ниже, чем сульфидов.

Некоторые сульфиды, нерастворимые в воде, растворяются в растворах сильных кислот. Это происходит потому, что добавление к осадку сульфида кислоты, т. е. ионов водорода, сдвигает равновесие гидролиза сульфидного иона.

Как и в случае оксидов, сульфиды делятся на основные, кислотные и амфотерные. Взаимодействие основных и кислотных сульфидов приводит к образованию соединений, получивших название тиосолей. Например,

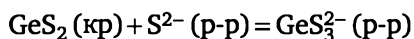


Во многих случаях выделены соответствующие тиокислоты, которые зачастую прочнее обычных кислородных кислот. Например, H_2CS_3 , в отличие от H_2CO_3 , существует как индивидуальное соединение.

Поэтому такие сульфиды, как As_2S_3 , As_2S_5 , GeS_2 , SnS_2 , легко растворяются в растворах Na_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$:

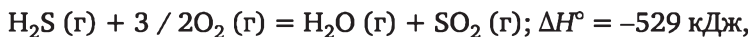


или правильнее:

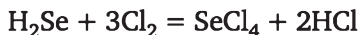


Для селенидов и теллуридов подобные реакции не характерны.

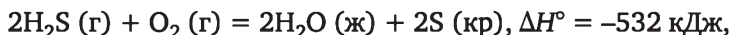
Халькогеноводороды — сильные восстановители. Все они горят в кислороде (и на воздухе) с образованием оксидов:



окисляются галогенами:



При недостатке окислителя получаются свободные халькогены. Особенно важна реакция неполного окисления сероводорода кислородом

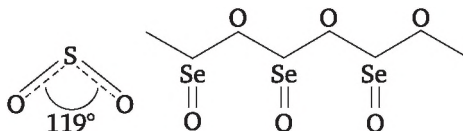


которая используется при получении серы из природных газов, содержащих H_2S .

22.4. Оксиды халькогенов

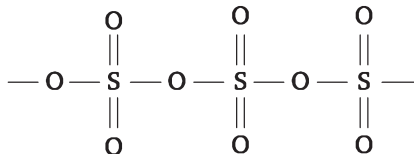
В соединениях с кислородом сера, селен и теллур проявляют тенденцию к отдаче электронов, т. е. существуют в положительных степенях окисления. Каждый из элементов образует два ряда наиболее важных оксидов ЭO_2 и ЭO_3 .

За исключением газообразного диоксида серы, все остальные оксиды в стандартном состоянии — твердые полимерные вещества:

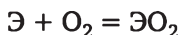


Молекула SO_2 — угольковая, кратность связи $\text{S}=\text{O}$ приближается к двум. Диоксид серы ниже -10°C образует молекулярную жидкость, используемую как неводный апротонный растворитель. В кристалле диоксида селена существуют бесконечные цепи, а диоксид теллура образует кристаллическую решетку с большой степенью ионности.

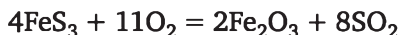
Триоксиды образуют в твердом состоянии полимерные структуры. В частности, в кристаллах SO_3 существуют бесконечные цепи, состоящие из тетраэдров SO_4 , связанных вершинами:



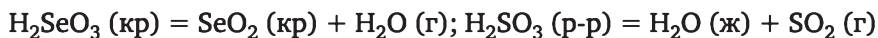
Диоксиды получают при сжигании простых веществ в кислороде или на воздухе:



Основную массу диоксида серы получают при окислении сульфидных руд, чаще всего пирита FeS_2 :



Другим способом получения является дегидратация соответствующих кислот:



В лаборатории небольшие количества SO_2 получают, действуя серной кислотой на сульфиты



или восстанавливая концентрированную серную кислоту медью



Диоксид серы (сернистый газ) — бесцветный газ с резким запахом, вызывает раздражение слизистой оболочки и тяжелый кашель. Он довольно хорошо растворим в воде — один объем воды при стандартных условиях растворяет 40 объемов SO_2 . Твердый диоксид селена растворяется в воде еще лучше, но TeO_2 растворим плохо.

Диоксид серы применяется для обеззараживания помещений, для обесцвечивания органических красителей, в частности при отбеливании тканей, но основная его масса перерабатывается в SO_3 и затем в серную кислоту.

Выделение SO_2 в атмосферу — одна из причин образования смога и кислотных дождей.

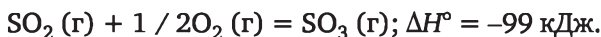
Диоксиды селена и теллура используются в основном в процессах производства полупроводниковых материалов.

Триоксиды не получают при горении халькогенов: выделяющаяся при образовании диоксидов энергия приводит к повышению температуры в зоне горения до 1500—2000 К, и в результате равновесие



практически полностью смещается влево. При понижении температуры окисление диоксидов оказывается заторможенным из-за большой энергии активации этой реакции.

Триоксиды селена и теллура получают дегидратацией соответствующих кислот. Триоксид серы — серный ангидрид — получают в громадных количествах каталитическим окислением сернистого газа как промежуточный продукт при производстве серной кислоты. В качестве катализаторов используют платину или оксиды ванадия:

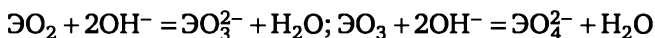


Серный ангидрид жадно реагирует с водой, образуя серную кислоту:



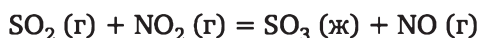
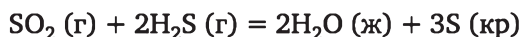
Аналогично ведет себя SeO_3 , но TeO_3 с водой реагирует плохо.

Все оксиды — как ЭO_2 , так и ЭO_3 — проявляют кислотные свойства и, взаимодействуя с растворами щелочей, образуют соответствующие анионы, т. е. являются ангидридами кислот:



Триоксиды, в которых элементы находятся в высшей степени окисления, являются довольно сильными окислителями, особенно SeO_3 , однако из-за их активного взаимодействия с водой в ее присутствии в окислительно-восстановительных реакциях участвуют соответствующие кислоты.

Диоксиды, в которых степень окисления элементов промежуточная (+4), могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Например, сернистый газ при обычных условиях может быть восстановлен сероводородом или окислен диоксидом азота:



22.5. Кислородные кислоты халькогенов

Сера, селен и теллур образуют по две кислоты, соответствующие рассмотренным выше оксидам: при степени окисления +4 — $\text{H}_2\text{ЭO}_3$, при +6 — $\text{H}_2\text{ЭO}_4$.

В случае серы они называются:

H_2SO_3 — триоксосульфат(IV) водорода, сернистая кислота; средние соли с ионом SO_3^{2-} — сульфиты; кислые соли с ионом HSO_3^- — гидросульфиты;

H_2SO_4 — тетраоксосульфат (VI) водорода, серная кислота, средние соли с ионом SO_4^{2-} — сульфаты, кислые (HSO_4^-) — гидросульфаты. Аналогично называются соединения других элементов — селениты, теллуриды и т. д.

Устойчивость кислот $\text{H}_2\text{ЭO}_3$ невелика. Только из водного раствора SeO_2 выкристаллизовывается селенистая кислота, но и она отщепляет воду при слабом нагревании:

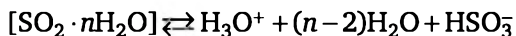
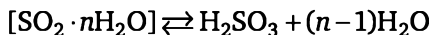


а сернистая и теллуристая кислоты совершенно неустойчивы:



Практическое значение имеет сернистая кислота — так называют раствор SO_2 в воде, который обладает отчетливыми кислыми свойствами. Однако появление в этом растворе ионов гидроксония связано с диссоциацией гидрата, а не с диссоциацией молекул кислоты. Можно

считать, что при растворении SO_2 в воде осуществляются три равновесия:



причем второе из них практически сдвинуто влево.

Здесь мы сталкиваемся с дилеммой — считать сернистую кислоту сильной или слабой? С одной стороны, концентрация молекул H_2SO_3 ничтожно мала по сравнению с концентрацией ионов HSO_3^- , что, казалось бы, позволяет классифицировать H_2SO_3 как сильную, но крайне неустойчивую кислоту. С другой стороны, концентрация ионов HSO_3^- и соответственно H_3O^+ мала по сравнению с общим количеством растворенного SO_2 , и это заставляет рассматривать раствор как слабую кислоту. Подобная проблема встает и в других случаях, например при рассмотрении свойств растворов CO_2 , NH_3 и т. д.

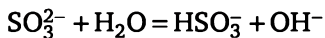
Решение этой проблемы можно искать в поведении солей сернистой кислоты. Легко определить, что ее соли с сильными основаниями в растворе гидролизуются и дают щелочную реакцию, т. е. ведут себя как типичные соли слабых кислот. Такие кислоты, как HClO_3 , H_2MnO_4 , тоже неустойчивы, но растворы их солей имеют почти нейтральную реакцию), что позволяет классифицировать эти кислоты как сильные.

Основываясь на такой точке зрения, константу диссоциации сернистой кислоты в растворе $[K_a(1)]$ рассчитывают обычно как отношение концентраций ионов к общему количеству растворенного газа:

$$K_a(1) = [\text{HSO}_3^-] \cdot [\text{H}^+] / [\text{SO}_2(\text{p-p})] = 1,3 \cdot 10^{-2}.$$

Селенистая кислота $[K_a(1) = 4 \cdot 10^{-3}]$ слабее сернистой, а теллуристая — очень слабая кислота. Все три кислоты образуют два ряда солей — средние и кислые. Большинство солей плохо растворимо. Растворимы как всегда, соли щелочных металлов, а также некоторые кислые соли с двухзарядными катионами $\text{M}(\text{H}\text{EO}_3)_2$, в частности $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$.

Ионы SO_3^{2-} в растворе гидролизуются:



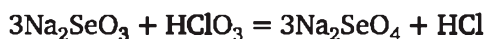
На этом основано использование сульфитов в фотопроявителях, в частности для создания слабощелочных сред.

Кислоты H_2EO_4 более устойчивы, чем H_2EO_3 . Чистая серная кислота при обычных условиях — жидкость, селеновая и теллуровая кислоты — твердые вещества.

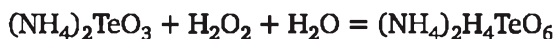
В случае серы и селена при переходе от H_2EO_3 к H_2EO_4 возрастает число атомов негидроксидного кислорода в молекуле и соответственно

увеличивается сила кислот. Напротив, теллуровая кислота H_6TeO_6 , в которой нет негидроксидного кислорода, — кислота слабая.

Селеновую и теллуровую кислоты получают, окисляя водные растворы кислот H_2SeO_3 сильными окислителями, например,

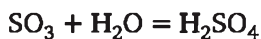


Для теллура, как для иода и других элементов пятого периода, более характерно координационное число 6, чем 4. Поэтому теллуровая кислота существует только в орто-форме — H_6TeO_6 . Теллурат аммония, а затем и теллуровую кислоту получают, окисляя теллурит аммония в аммиачной среде:



Особое место в ряду этих кислот занимает серная кислота. Это один из важнейших продуктов химической промышленности. Мировое производство серной кислоты составляет около 100 млн т в год.

Серную кислоту получают по реакции



В системе SO_3 — H_2O существует несколько соединений определенного состава (рис. 22.2). Кроме H_2SO_4 выделено несколько других гидратов, например $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, который представляет собой гидросульфат гидроксония $(\text{H}_3\text{O})\text{HSO}_4$, а также соединение $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3$ или $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ — дисерная или пиросерная кислота. Растворы, в которых молярное отношение $\text{SO}_3 / \text{H}_2\text{O} > 1$ (или, иначе, растворы SO_3 в H_2SO_4), носят название олеум.

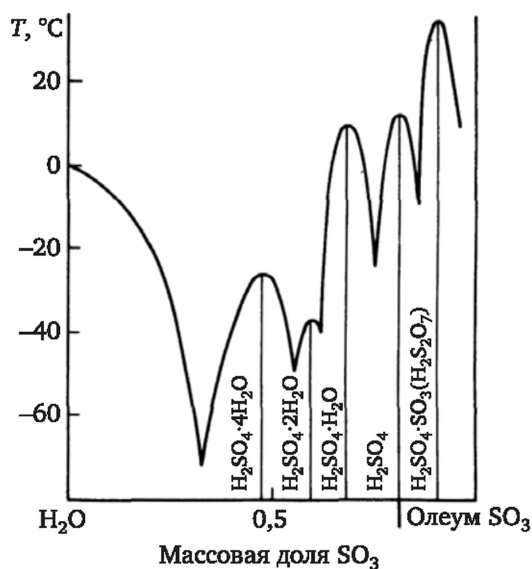


Рис. 22.2. Диаграмма плавкости системы H_2O — SO_3

Серная кислота — сильная двухосновная кислота ($K_a(1) = 10^3$, $K_a(2) = 1,2 \cdot 10^{-2}$). При растворении концентрированной кислоты в воде в раствор переходит сразу большое число ионов водорода, которые гидратируются с выделением большого количества теплоты. Поэтому, если смешать 1 моль H_2SO_4 с достаточным для полной гидратации протонов количеством воды (≈ 100 моль H_2O), выделяющейся теплоты (81,5 кДж) достаточно, чтобы нагреть раствор на ~ 20 градусов. Если же количество воды мало, а кислоты — велико, то в месте контакта температура повышается настолько, что происходит моментальное испарение части воды, т. е. практически взрыв.

Именно поэтому при разбавлении концентрированной серной кислоты нужно приливать небольшими порциями кислоту к воде, но ни в коем случае не наоборот.

Очевидно, что подобный эффект должен возникать при взаимодействии с водой любой сильной кислоты, однако в наибольшей мере он будет проявляться, если кислота не только сильная, но и жидкая. Таких кислот не так много, и кроме серной кислоты взрывоопасная ситуация возникает при добавлении воды к концентрированным хлорной, селеновой, фосфорной кислотам.

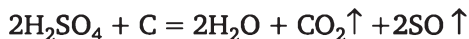
Серная кислота, как и селеновая, настолько энергично реагирует с водой, что разрушает органические вещества, отнимая от них элементы воды ($2H + O$) и оставляя свободный углерод.

Единственным элементом в составе серной кислоты, который может окисляться, является кислород иона SO_4^{2-} , но он, как мы видели, может быть окислен только фтором. Поэтому реально серная кислота не проявляет восстановительных свойств. В разбавленных растворах ион SO_4^{2-} не проявляет и заметных окислительных свойств (см. параграф 22.7), поэтому серную кислоту обычно используют в тех случаях, когда надо создать в растворе кислую среду, индифферентную по отношению к окислению или восстановлению.

Напротив, концентрированная серная кислота — довольно сильный окислитель. При комнатной температуре кислота окисляет HI и H_2S :



При нагревании концентрированная серная кислота реагирует с серой, углеродом и такими неактивными металлами, как медь, ртуть, серебро. Например,



В большинстве случаев восстановление кислоты идет до SO_2 , но активные металлы — цинк, магний и другие — восстанавливают концентрированную H_2SO_4 до H_2S :



Селеновая кислота — еще более сильный окислитель. Концентрированная кислота окисляет HCl до хлора и может растворять не только серебро, но и золото. Теллуровая кислота как окислитель занимает промежуточное положение между серной и селеновой.

22.6. Многообразие кислот серы и его причины

Помимо двух рассмотренных кислот сера образует еще по крайней мере 20 различных кислородсодержащих кислот. Обусловлено такое многообразие соединений несколькими причинами. Наиболее важными и характерными именно для серы являются две. Во-первых, возможность сохранения в соединениях цепочечных структур со связями —S—S— . Во-вторых, возможность замещения в соединениях части атомов кислорода в степени окисления -2 на атомы серы в этой же степени окисления.

Еще с двумя причинами мы будем встречаться в дальнейшем и у других элементов — это полимеризация анионов и образование пероксосоединений.

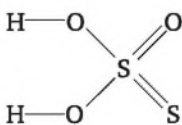
Формально кислоты серы могут быть объединены в несколько групп. Не обсуждая подробно строение и свойства этих соединений, укажем лишь наиболее практически важные из них.

H_2S_x ; $x = 1\text{—}6$. Растворы сульфидов щелочных металлов и аммония способны растворять значительное количество серы. При действии соляной кислоты на такие растворы из них выделяются полисульфаны, или полисернистые водороды, включающие цепочки атомов серы $\text{H—S—} \dots \text{—S—H}$. Наиболее важное производное полисульфанов — дисульфид железа FeS_2 (пирит)

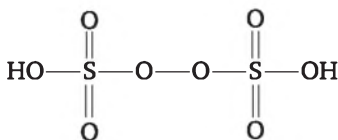


H_2SO_x ; $x = 3\text{—}5$. Две из этих кислот уже подробно рассмотрены. H_2SO_5 — пероксотриоксосульфат водорода, или пероксомonosерная кислота содержит пероксидную группировку $\text{HO—SO}_2\text{—OH}$. Сильный окислитель.

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_x$; $x = 2\text{—}8$. Из этого ряда соединений практическое значение имеют соли двух кислот. Одна из них $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($\text{H}_2\text{SO}_3\text{S}$) — сульфидотриоксосульфат (тиотриоксосульфат) водорода, или тиосерная кислота, вторая — пероксодисульфат водорода $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ [$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6(\text{O}_2)$], или пероксодисерная кислота:

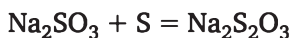


тиосерная кислота



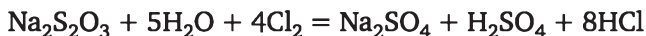
пероксодисерная кислота

Тиосульфат натрия получают при кипячении раствора сульфита натрия с серой (см. параграф 22.7):

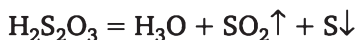


Под названием гипосульфит он широко применяется в фотографии и медицине.

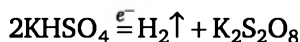
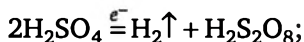
В анионе $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ один из атомов серы эквивалентен атому кислорода и находится в степени окисления -2 , что делает этот анион достаточно сильным восстановителем. Например,



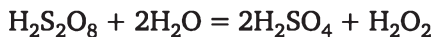
Свободная тиосерная кислота неустойчива и разлагается с выделением серы даже в разбавленных растворах:



Пероксодисерную кислоту или ее калийную соль получают электролизом на холоду серной кислоты или гидросульфата калия:

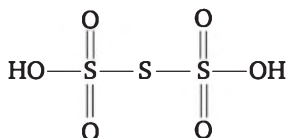


Пероксодисерная кислота при разбавлении гидролизуеться с образованием пероксида водорода:



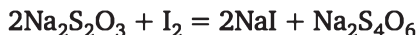
В настоящее время это основной способ получения H_2O_2 . Калийную соль — персульфат калия широко используют в лабораторной практике как сильный окислитель.

$\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$; $x = 3-6$. Эти кислоты называются политионовыми и содержат в своем составе цепочку из атомов серы: $\text{HSO}_3-\text{S}-\dots-\text{S}-\text{SO}_3\text{H}$. Например,



трितिоновая кислота

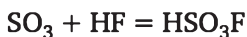
Соль тетратионовой кислоты — тетратионат натрия легко и количественно получается при окислении раствора тиосульфата натрия иодом:



Эта реакция лежит в основе иодометрии — метода количественного определения иода.

$\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot x\text{SO}_3$; $x > 1$. При растворении SO_3 в серной кислоте помимо дисерной кислоты $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ образуются соединения $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$, $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_{13}$ и т. д., представляющие собой тетраэдры SO_4 , связанные вершинами, т. е. фрагменты полимерной цепи SO_3 , имеющие концевые атомы водорода. Смесь этих соединений образует олеум.

HSO_3X . Существуют многочисленные кислоты, которые формально отвечают замещению одного из атомов кислорода в гидросульфатном анионе на какую-либо одновалентную частицу, чаще всего атом галогена. Например, при взаимодействии



получается фторотриоксосульфат водорода или фторсульфоная кислота. Это сильная кислота, широко используемая в производстве поверхностно-активных веществ.

22.7. Окислительно-восстановительные реакции халькогенатных ионов в водных растворах

Рассмотрим схему восстановительных потенциалов соединений серы и некоторые закономерности изменения потенциалов в ряду $\text{S} \rightarrow \text{Se} \rightarrow \text{Te}$.

В стандартном кислом растворе имеем следующее (E° , В) (рис. 22.3).

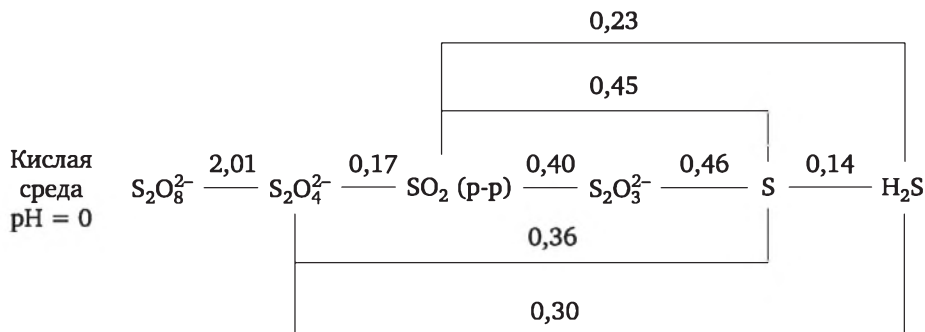


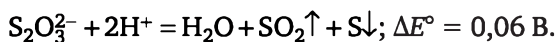
Рис. 22.3

С позиций термодинамики в этих условиях соединения серы должны претерпевать следующие превращения.

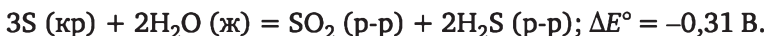
Растворенный SO_2 должен диспропорционировать на ион SO_4^{2-} и сероводород или серу:



Тиосульфатный анион, в котором сера формально находится в степени окисления +2, диспропорционирует на SO_2 и серу:

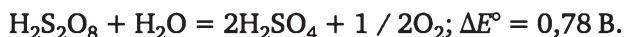


Свободная сера в кислом растворе устойчива по отношению к диспропорционированию:



Но отсюда следует, что обратная реакция должна протекать самопроизвольно и сероводород с сернистым газом должны реагировать, образуя свободную серу.

Ион $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ в кислой среде — сильный окислитель. Он способен окислять воду, и растворы $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ должны разлагаться с выделением кислорода:



Напротив, все остальные вещества, кроме, разумеется, иона SO_4^{2-} , должны окисляться кислородом воздуха. В частности,



Таким образом, с позиций термодинамики в стандартном кислом растворе, находящемся в контакте с кислородом (воздухом), устойчив только ион SO_4^{2-} .

Как Вы помните, в соответствии с уравнением Нернста при увеличении pH положительные значения восстановительных потенциалов уменьшаются. Для соединений серы в стандартной щелочной среде почти все они переходят в отрицательную область ($E^\circ_{\text{щ}}$, В) (рис. 22.4).

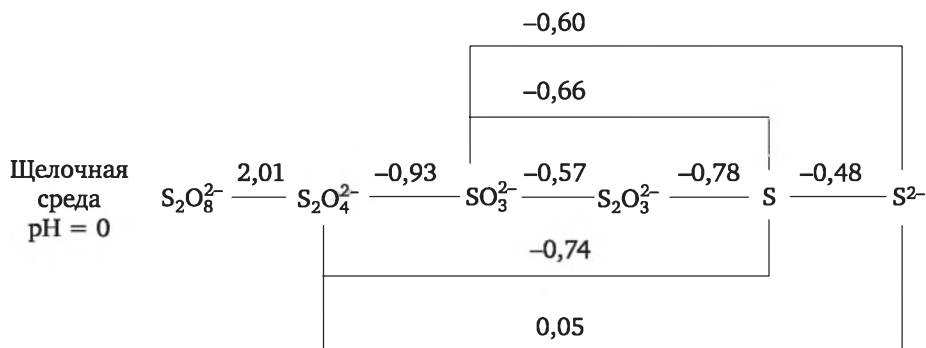
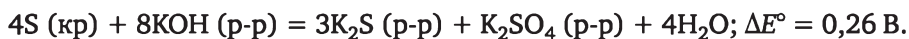
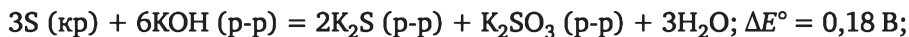
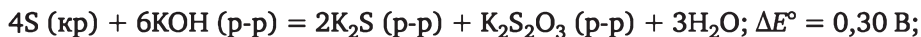


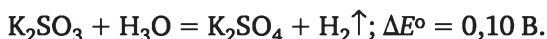
Рис. 22.4

Потенциал перехода $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$ не зависит от pH, и персульфатный ион остается сильным окислителем и в щелочной среде.

Поведение свободной серы в щелочном растворе аналогично поведению хлора — она должна диспропорционировать на ион S^{2-} и ионы $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} или SO_4^{2-} :



Ион SO_3^{2-} , как и ClO_3^- , неустойчив и по отношению к диспропорционированию, и по отношению к воде (в щелочном растворе $E^\circ_{\text{щH}_2\text{O}/\text{H}_2} = -0,83 \text{ В}$):



Отметим, что ион $S_2O_3^{2-}$ в щелочном растворе не должен диспропорционировать:



а значит, возможна обратная реакция.

Необходимо еще учесть, что потенциалы всех переходов более отрицательны, чем $E^\circ_{O_2/OH^-} = 0,40 \text{ В}$, а значит, кислород должен окислять все соединения серы до иона SO_4^{2-} . Таким образом, с позиций термодинамики в щелочном растворе, как и в кислом, устойчив только ион SO_4^{2-} .

Кинетические факторы ограничивают реальное протекание большинства рассмотренных реакций. Так, все реакции с участием свободной серы как реагента при стандартных условиях заторможены. Только при кипячении сера растворяется и в растворе щелочи, и в растворе сульфита. Реакции с участием кислорода имеют высокие энергии активации и при стандартных условиях идут медленно, но все же с заметной скоростью, и поэтому в растворах сульфиты, так же как и сернистая кислота, в присутствии воздуха окисляются до ионов SO_4^{2-} .

Подобно хлоратам сульфиты по отношению к диспропорционированию устойчивы даже в кипящих растворах, но при прокаливании солей до $\sim 600^\circ\text{C}$ этот процесс идет:



Ион SO_3^{2-} как в кислых, так и в щелочных растворах является хорошим восстановителем, а ион SO_4^{2-} проявляет лишь очень слабые окислительные свойства. Но Вы, конечно, помните, что серная кислота в молекулярной форме, т. е. концентрированная кислота, — довольно сильный окислитель, особенно при повышенных температурах.

Для сравнения окислительно-восстановительных свойств соединений серы, селена и теллура сопоставим стандартные потенциалы переходов:

	O	S	Se	Te
$\text{Э} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{Э}; E^\circ, \text{В}$	1,23	0,14	-0,40	-0,74
$\text{ЭO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{ЭO}_3 + \text{H}_2\text{O}; E^\circ, \text{В}$	—	0,17	1,15	0,89

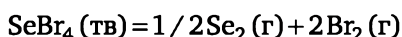
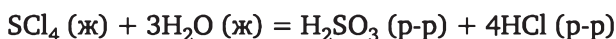
Видно, что в ряду $\text{O} — \text{S} — \text{Se} — \text{Te}$ восстановительные свойства халькогеноводородов растут, а значит, окислительные свойства простых веществ убывают.

Окислительные свойства высших кислот максимальны у селеновой кислоты. (Вспомните соответствующие свойства HBrO_4 .) Концентрированная селеновая кислота — очень сильный окислитель.

22.8. Галогениды халькогенов

Взаимодействие халькогенов с галогенами протекает сравнительно легко при небольшом нагревании или даже на холоду. В образующихся соединениях халькогены находятся в основном в четных степенях окисления, как правило, +4. Высшая степень окисления реализуется только в гексафторидах ЭF_6 .

При недостатке галогенов сера образует соединения, в которых сохраняются цепи, замыкаемые атомами галогенов, — $\text{S}_n\text{Гал}_2$ (F, Cl, Br). Длина цепей в этих соединениях может быть очень велика: $n \leq 100$. Общим свойством галогенидов (кроме SF_6) является склонность к гидролизу и относительно небольшая термическая устойчивость:



На примере этих соединений можно проследить некоторые закономерности, крайне важные для правильного понимания изменения химических свойств элементов в группах периодической системы.

В ряду молекул гексафторидов халькогенов энергия и длина связи Э—F меняются следующим образом:

	$E_{\text{Э—F}}, \text{кДж/моль}$	$r (\text{Э—F}), \text{нм}$
S	320	0,156
Se	284	0,169
Te	325	0,184

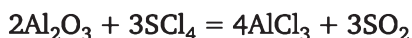
Как Вы помните, в простых случаях длина связи и ее энергия коррелируют между собой (см. параграф 4.4). Здесь же картина другая: в SF_6 и TeF_6 длины связей существенно различны, а энергии связей в пре-

делах погрешности измерений совпадают. Это возможно лишь в том случае, если энергия связи определяется не только энергией взаимодействия электронов, но и каким-то другим фактором. Таким фактором является межлигандное отталкивание. Действительно, шесть атомов фтора в молекуле SF_6 , окружающие маленький атом серы и несущие некоторый отрицательный заряд, должны отталкиваться друг от друга в большей мере, чем в молекуле TeF_6 , в которой расстояния между атомами фтора должны быть больше.

Минимальная энергия связи $\text{Se}-\text{F}$ есть проявление вторичной периодичности и объясняется особенностями электронного строения атома селена (см. параграф 29.2).

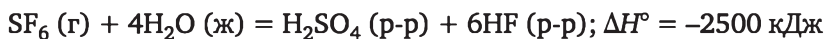
Межлигандное отталкивание в молекулах ЭГал_x должно несомненно увеличиваться по мере увеличения x и увеличения размеров атомов галогенов. Отсюда возникают определенные химические следствия. Так, в ряду тетрагалогенидов серы известны только SF_4 и SCl_4 . У селена появляется SeBr_4 , а у теллура — TeI_4 . Наряду с уменьшением энергии связи в ряду $(\text{Э}-\text{F}) \rightarrow (\text{Э}-\text{I})$ межлигандное отталкивание является одной из причин отсутствия гексахлоридов и других гексагалогенидов халькогенов.

Из галогенидов халькогенов практическое использование находят лишь соединения серы. S_nCl , используется при вулканизации резины, SCl_4 — как сильный хлорирующий агент:



Крайне интересны свойства гексафторида серы. В этом соединении использованы доступные для гибридизации две $3d$ -орбитали, и электроны серы находятся на sp^3d^2 -гибридных орбиталях, направленных к вершинам октаэдра. Высокая симметричность молекулы приводит к отсутствию дипольного момента, несмотря на большую полярность связи $\text{S}-\text{F}$. Отсюда слабые межмолекулярные взаимодействия, а значит — низкая температура кипения. При обычных условиях SF_6 — газ (как и SeF_6 и TeF_6). Отсутствие дипольного момента и высокий потенциал ионизации делают SF_6 одним из лучших газообразных изоляторов — он используется для заполнения высоковольтных выключателей.

Отсутствие доступных вакантных орбиталей — координационная насыщенность серы в SF_6 — приводит к исключительной кинетической инертности этой молекулы. Несмотря на то, что реакция гидролиза



сильно экзотермична, она практически не идет даже при 100°C , тогда как SF_4 и SCl_4 гидролизуются моментально уже при 0°C .

Помимо галогенидов существуют оксогалогениды — молекулярные соединения, содержащие в своем составе как кислород, так и галоген. Из них наиболее важны SOCl_2 — дихлорид-оксид (дихлорооксид) серы (IV), хлористый тионил и SO_2Cl_2 — дихлорид-диоксид (дихлородиоксид).

сид) серы(VI), хлористый сульфурил. При обычных условиях это жидкости, которые используются как апротонные растворители.

22.9. Соединения халькогенов друг с другом

В случае галогенов все интергалогениды — молекулярные соединения. В VI группе молекулярные системы образуются только в соединениях халькогенов с кислородом, когда реализуются кратные связи $\text{E}=\text{O}$. Между собой сера, селен и теллур не образуют кратных связей. Так, сера и селен беспорядочно замещают друг друга и в молекулах E_8 , и в кристаллах, образуя непрерывный ряд твердых растворов. Конечно, как мы видели, каждый кристалл такого раствора можно считать одной гигантской молекулой, но тогда число таких «химических соединений» становится бесконечно велико, поэтому обычно их классифицируют как твердые растворы.

Контрольные вопросы

1. Напишите электронную конфигурацию атома серы и покажите, в чем ее особенности по сравнению с кислородом и селеном.

2. При высокой температуре газообразная сера, состоящая из молекул S_2 , парамагнитна. При низкой температуре пары серы, образованные молекулами S_8 , диамагнитны. Как объяснить парамагнетизм молекул S_2 и диамагнетизм молекул S_8 ?

3. Используя представления об энергетических зонах, объясните, почему кристаллическая сера — диэлектрик, а селен — полупроводник, хотя кристаллы обоих элементов состоят из молекул E_8 .

4. Перечислите свойства кислорода, которые отличают его от остальных халькогенов.

5. Как объяснить, что только в соединениях серы (но не селена и теллура) существуют цепочечные структуры?

6. Напишите уравнения нескольких реакций получения сероводорода. Определите, какие из них являются окислительно-восстановительными.

7. Почему раствор сероводорода — сероводородная вода — при стоянии мутнеет?

8. Сероводород восстанавливает серную кислоту. В то же время он выделяется из реакционной смеси, если на серную кислоту действовать сильными восстановителями, например цинком. Как это можно объяснить?

9. На примере рядов галогено- и халькогеноводородов мы видели, что уменьшение прочности связи приводит к увеличению силы кислоты. Средняя энергия связи в H_2S (367 кДж/моль) заметно меньше, чем в HCl (432 кДж/моль). Почему же H_2S — более слабая кислота, чем HCl ?

10. Какие соединения называются тиосолями? Приведите примеры взаимодействия кислых и основных сульфидов.

11. Существуют тиоугольная кислота H_2CS_3 , тиомышьяковая кислота H_3AsS_4 , но не может существовать тиохлорная кислота HClS_4 . Почему?

12. Что будет получаться при сжигании H_2Se в кислороде, хлоре, парах брома? Напишите уравнения этих реакций.

13. Напишите уравнения нескольких реакций получения SO_2 , в том числе восстановления серной кислоты и окисления серы, сероводорода и сульфидов.

14. Какую кислоту легче окислить: H_2SO_3 или H_2SeO_3 ?

15. Напишите уравнение реакции, протекающей при сливании растворов сернистого газа и селеноводорода.

16. Концентрированную серную кислоту широко используют для осушки газов, таких как азот, кислород, CO_2 , Cl_2 , HCl . Можно ли сушить серной кислотой HI , H_2 , Se , HF , SO_2 ?

17. Напишите уравнения реакций получения серной кислоты из пирита.

18. Перечислите четыре основные причины, обуславливающие многообразие кислот серы.

19. Напишите уравнение реакции окисления тиосульфата натрия в растворе при действии: 1) хлорной воды и 2) иода.

20. Если считать, что в ионе $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ степень окисления серы равна +2, то разложение в кислой среде этого иона на серу и сернистый газ следует назвать диспропорционированием. Если же учесть, что разные атомы серы находятся в разных степенях окисления, тот же процесс следует рассматривать иначе. Как его следует назвать при таком подходе?

21. Если из всех анионов, включающих серу, термодинамически устойчив в водных растворах только ион SO_4^{2-} , то почему соединения серы столь разнообразны?

22. В каких условиях протекает реакция диспропорционирования сульфитного аниона?

23. Какие вещества должны получиться при гидролизе SeBr_4 ? Напишите уравнение этой реакции.

24. Какое соединение должно подвергаться гидролизу в большей степени — SCl_2 или PoCl_2 ?

Глава 23

ЭЛЕМЕНТЫ V ГРУППЫ

В основном состоянии атомы элементов V группы имеют конфигурацию ns^2np^3 с тремя неспаренными p -электронами.

Движение по периоду справа налево, т. е. от фтора к азоту или от брома к мышьяку, сопровождается, во-первых, уменьшением заряда ядра, что должно приводить к уменьшению энергии связи электронов с ядром, во-вторых, уменьшением общего числа электронов, что должно сопровождаться уменьшением межэлектронного отталкивания. Помните, к чему это приводит? Если нет, посмотрите еще раз параграф 3.5. Конфигурация p^3 обладает повышенной устойчивостью, и в результате потенциал ионизации этих элементов оказывается больше, чем у соседних, а сродство к электрону — меньше:

	C	N	O	Si	P	S
I , кДж/моль	1087	1402	1314	787	1012	1000
A , кДж/моль	123	-20	142	131	68	201

Поэтому для элементов V группы по сравнению с халькогенами гораздо менее характерно образование соединений, в которых они находятся в отрицательных степенях окисления.

Три неспаренных p -электрона участвуют в образовании трех ковалентных связей, и в своих соединениях элементы V группы проявляют степени окисления -3 и $+3$. Как и в предыдущих группах, наличие вакантных d -орбиталей позволяет промотировать s -электроны и переходить к конфигурации sp^3d с пятью неспаренными электронами. Такой переход достаточно легко осуществляется в случае фосфора, мышьяка и сурьмы, для которых степень окисления $+5$ столь же характерна, как и $+3$. Висмут же в своих соединениях находится почти исключительно в форме $Bi(III)$.

В совершенно особом положении оказывается азот. Отсутствие доступных по энергии вакантных орбиталей не позволяет разрушить s -электронную пару, и во многих соединениях азота она сохраняется. В то же время при наличии кратных связей в случае азота оказывается возможным необычный способ их дополнительного упрочнения за счет почти полного перехода одного из электронов с атома азота на какой-либо другой атом. Ковалентная связь при этом упрочняется дополнительным электростатическим взаимодействием.

Это состояние азота формально можно обозначить как N^+ , причем в таком катионе имеется четыре валентные орбитали и четыре электрона, следовательно, он может образовать четыре нормальные двухэлектронные связи с другими атомами. Азот при этом формально находится в степени окисления +5. Соединения азота(V) относительно малоустойчивы и образуются только при наличии связей $N-O$, $N-C$ или $N-N$. В результате химическая природа и свойства соединений азота(V) существенно отличаются от аналогичных по форме соединений, скажем, фосфора или мышьяка.

Наличие трех неспаренных электронов позволяет атомам элементов V группы сочетаться в простых телах различными способами, в частности появляется возможность образования не только цепочечных, но и плоскостных структур. Реально элементы V группы существуют в виде молекул Δ_2 , Δ_4 и плоскостей Δ_n .

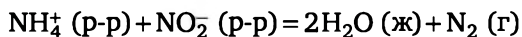
Как мы уже видели при обсуждении свойств галогенов и халькогенов, при движении по группе сверху вниз нарастают металлические свойства. В V группе они появляются уже у фосфора, одна из модификаций которого, черный фосфор, обладает металлическим блеском и хорошей электропроводимостью.

В природе основная масса азота сосредоточена в атмосфере (объемная доля 78%), и общее содержание его в земной коре, включая и атмосферу, невелико — примерно в 10 раз меньше, чем углерода или хлора.

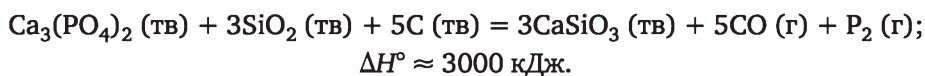
Фосфор в природе находится исключительно в виде солей фосфорной кислоты, в основном в форме апатита $Ca_5(PO_4)_3X$, где X — обычно одновалентная группировка — F^- , OH^- , Cl^- . Мышьяк, сурьма и висмут чаще всего встречаются в виде сульфидов.

23.1. Получение и физические свойства

Азот получают из воздуха либо фракционной перегонкой жидкого воздуха, либо удаляя кислород химическим путем. В лабораторных условиях небольшие количества чистого азота получают разложением нитрита аммония. Эта реакция представляет собой окисление иона NH_4^+ ионом NO_2^- и легко протекает при небольшом нагревании водного раствора, содержащего эти ионы:



Фосфор получают в промышленности при прокаливании в электропечи смеси фосфата кальция, песка и кокса:



Реакция эта, как Вы видите, сильноэндотермична, но появление 6 молей газа приводит к значительному увеличению энтропии, так что $\Delta G^\circ = 0$ при $T \approx 2000^\circ\text{C}$. Фосфор отгоняется из реакционной зоны и конденсируется в виде белого фосфора под слоем воды.

Остальные элементы получают, как правило, при комплексной переработке сульфидных руд. В результате обжига руды получают оксиды, которые восстанавливают углем:



Основные физико-химические характеристики простых веществ приведены в табл. 23.1.

Таблица 23.1

Физико-химические свойства элементов V группы

Величина	N	P	As	Sb	Bi
Энергия ионизации атомов I_1 , эВ (кДж/моль)	14,5 (1402)	10,5 (1012)	9,8 (945)	8,6 (829)	7,3 (705)
Сродство атомов к электрону, эВ (кДж/моль)	-0,2 (-20)	0,8 (77)	1,1 (106)	0,9 (91)	0,9 (91)
Электроотрицательность	3,1	2,1	2,2	1,8	1,7
Орбитальный радиус атома, нм	0,052	0,092	0,100	0,119	0,129
Энтальпия атомизации, кДж/моль	473	316	302	268	209
Температура плавления, $^\circ\text{C}$	-210	44	817*	630	271
Температура кипения, $^\circ\text{C}$	-196	257	615**	1634	1550
Стандартное состояние	Газ	Кри- сталл	Кри- сталл	Кри- сталл	Кри- сталл

* При давлении 3,5 МПа.

** Температура сублимации

В воде простые вещества элементов V группы практически нерастворимы. Азот плохо растворим — 2,3 мл в 100 мл воды при 0°C , что примерно в 2 раза меньше, чем растворимость кислорода (4,9 мл). Поэтому в водном растворе воздуха соотношение количеств азота и кислорода не 4 : 1, а 2 : 1, т. е. раствор богаче кислородом, чем воздух.

Белый фосфор, как и желтые формы мышьяка и сурьмы, растворим в сероуглероде.

Азот и фосфор относятся к числу основных биогенных элементов. Азот входит в состав аминокислот, являющихся неперменной составной частью белков, фосфор в виде фосфата кальция — основной компонент костей. Роль остальных элементов менее значительна. Белый фосфор и соединения, содержащие P(III), — сильные яды. Точно так же ядовиты все растворимые соединения мышьяка.

23.2. Химические свойства

Строение электронных оболочек атомов элементов V группы повторяет то, что мы уже обсуждали в группах галогенов и халькогенов. Азот не имеет p -электронов в остоле и вакантных d -орбиталей. Они появляются только у фосфора. У мышьяка, как у брома и селена, появляются остовные d -электроны, что отражается на экранировании валентных электронов и затрудняет достижение высшей степени окисления. Наконец, в случае висмута s -электроны лишь с большим трудом участвуют в образовании связи, поэтому степень окисления $+5$ становится труднодостижимой.

Азот. Этот элемент образует единственное простое вещество — молекулярный азот, состоящий из двухатомных молекул. Азот — бесцветный газ без запаха и вкуса с низкими температурами плавления и кипения. В молекуле N_2 реализуются условия для образования трех связей — одной σ_{p-p} - и двух π_{p-p} -связей. Это делает молекулу N_2 самой прочной из всех двухатомных гомонуклеарных молекул. Степень диссоциации молекул N_2 составляет:

T, K	1000	2000	3000	4000
α	10^{-22}	10^{-10}	10^{-5}	10^{-3}

Большая прочность связи в молекуле предопределяет и химические свойства азота. Во-первых, большинство реакций с участием молекулярного азота эндотермичны, и, во-вторых, энергии их активации очень велики.

При обычных условиях азот реагирует лишь с одним элементом — литием:

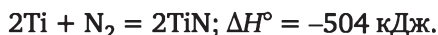


Образующийся нитрид лития — одно из немногих соединений, в составе которых обнаруживается ион N^{3-} .

При воздействии электрического разряда, УФ-облучения, высокочастотных полей азот активируется и тогда легко реагирует со многими неорганическими и органическими веществами.

Чрезвычайно важна способность некоторых бактерий осуществлять восстановление азота до аммиака при обычных условиях.

Повышение температуры до $500\text{—}1000^\circ\text{C}$ приводит к увеличению реакционной способности азота, и в этих условиях он реагирует со многими металлами:



Большинство нитридов, особенно нитриды d -элементов — это твердые вещества, которые имеют широкие области гомогенности.

Их состав часто не соответствует обычным степеням окисления, температуры плавления таких нитридов обычно очень высоки.

С водородом и кислородом азот при обычных условиях не реагирует.

Основная масса получаемого азота идет на синтез аммиака и азотной кислоты. Кроме того, он используется для создания инертной атмосферы в некоторых производствах.

Фосфор. При переходе от азота к фосфору, так же как и при переходе от кислорода к сере, прочность π_{p-p} -связей уменьшается в большей мере, чем σ -связей, поэтому при обычных условиях в твердом состоянии минимуму энергии отвечает образование трех σ -связей, а не кратная связь между двумя атомами, как в случае азота. Три σ -связи позволяют получить бесконечные плоскости, и такая конфигурация реализуется в черном фосфоре. Но, кроме того, как и в случае серы, возможно образование небольших замкнутых молекул. Ниже 1200°C наиболее устойчивы молекулы P_4 , в которых атомы фосфора расположены в вершинах тетраэдра и каждый атом образует три σ -связи (рис. 23.1). При охлаждении паров фосфора ниже 287°C они конденсируются в бесцветную или бледно-желтую жидкость, которая при 44°C застывает, образуя мягкую массу, похожую на воск, — белый фосфор. Это твердое вещество, построенное из молекул P_4 . Как видно на рис. 23.1, углы между связями в молекуле равны 60° , что существенно меньше, чем нормальный угол между p -орбиталями, равный 90° . Поэтому молекула P_4 излишне напряжена и, как следствие этого, очень реакционноспособна. Белый фосфор загорается на воздухе уже при 50°C , поэтому хранят его под водой в темноте.

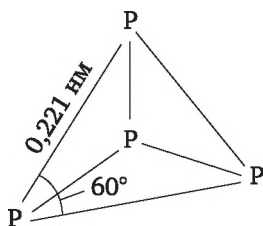


Рис. 23.1. Строение тетраэдрической молекулы P_4 :

грань тетраэдра — равносторонний треугольник, поэтому угол между связями равен 60°

На свету или при нагревании без доступа воздуха белый фосфор переходит в более стабильную полимерную модификацию, имеющую слоистую структуру с менее напряженными связями. Полимерные модификации в зависимости от условий имеют разную окраску и несколько различающиеся свойства.

Наиболее часто приходится иметь дело с красным фосфором. Он гораздо менее активен, чем белый, не растворяется в CS_2 , плавится под давлением при $\approx 580^{\circ}\text{C}$ и загорается только при нагревании до $\approx 250^{\circ}\text{C}$. В отличие от белого, красный фосфор не ядовит.

Самой устойчивой модификацией при стандартных условиях является черный фосфор, который может быть получен в результате длительного нагревания белого при температуре 200°C и давлении $12 \cdot 10^5$ кПа. В черном фосфоре атомы связаны друг с другом таким образом, что образуется два слоя с пирамидальным расположением связей, причем углы между ними равны 99° (рис. 23.2). Черный фосфор еще менее активен, чем красный.

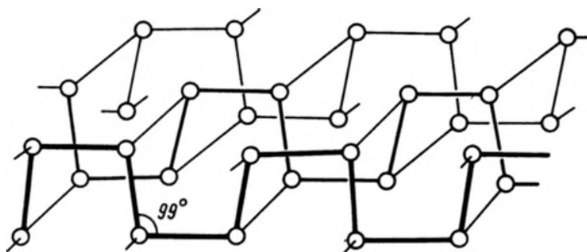


Рис. 23.2. Фрагмент двойной бесконечной плоскости атомов в черном фосфоре:

угол между связями в этом случае равен 99° , что гораздо ближе к нормальному углу (90°) между чистыми p -орбиталями

При нагревании всех модификаций фосфора образуется пар, состоящий из молекул P_4 , конденсация которого дает белый фосфор. Четырехатомные молекулы устойчивы до $\approx 1200^{\circ}\text{C}$, а при дальнейшем нагревании диссоциируют на двухатомные:



Следует подчеркнуть, что молекула P_2 , как и N_2 , исключительно устойчива — ее распад на атомы начинается выше 3000°C .

Для сравнения приведем энергии разрыва связи некоторых двухатомных молекул и температуры, при которых константы их диссоциации равны 1:

	Cl—Cl	S=S	P=P	O=O	N=N
ΔH , кДж/моль	243	425	489	498	945
T , $^{\circ}\text{C}$	1811	3220	3847	3535	6744

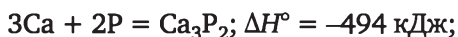
Как видно, молекула P_2 по прочности связи почти не уступает O_2 и заметно превосходит S_2 . Однако изменение энтропии при диссоциации тяжелых молекул P_2 меньше, чем легких молекул O_2 , и поэтому термическая устойчивость P_2 оказывается даже больше, чем O_2 .

Таким образом, тот факт, что азот при всех температурах во всех агрегатных состояниях находится в форме молекул N_2 , а фосфор при стандартных условиях — в виде более сложных молекул, нельзя объяснить неустойчивостью молекул P_2 . Тройная связь в молекулах N_2 и P_2 очень прочна, но при понижении температуры, когда энтропийный фактор оказывает все меньшее влияние на состояние системы, становится воз-

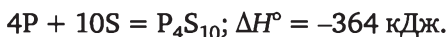
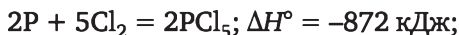
можной полимеризация молекул Э_2 либо с образованием более сложных газообразных молекул, либо с образованием каких-то кристаллических полимерных структур. В этом случае вместо π_{p-p} -связей должны образоваться σ -связи. В случае азота энергия π -связи больше, чем σ -связи, и π -связи в молекуле N_2 сохраняются. В случае фосфора (а также мышьяка и сурьмы) энергия σ -связи больше, чем π -связи, и последние разрушаются, переходя в σ -связи в полимерных структурах.

При обычных условиях фосфор, как белый, так и красный, энергично реагирует с галогенами. Вспомните получение иодоводорода (см. параграф 21.3). Белый фосфор окисляется при комнатной температуре кислородом воздуха, причем этот экзотермический процесс сопровождается хемилюминесценцией — выделением энергии в виде света. Поэтому белый фосфор при соприкосновении с воздухом светится в темноте, что и послужило основанием для названия элемента — «светоносный». Окисление происходит по цепному механизму, и его скорость максимальна при некотором оптимальном парциальном давлении кислорода. В чистом кислороде окисление идет медленно и фосфор не светится.

При нагревании фосфор реагирует со многими металлами, выступая в роли окислителя и образуя фосфиды:



С неметаллами он реагирует как восстановитель:



Основная масса получаемого в промышленности фосфора перерабатывается в фосфорную кислоту и фосфорные удобрения. Значительная часть его используется в спичечном производстве, а также в металлургии.

Мышьяк. При переходе от фосфора к мышьяку еще больше уменьшается энергия π -связей по сравнению с σ -связями, а значит, усиливается тенденция к образованию полимерных структур. Кроме того, увеличение главного квантового числа внешних электронов приводит к сближению энергетических зон в твердом теле и нарастанию металлических свойств.

Мышьяк в твердом состоянии имеет две модификации — желтую, образованную молекулами As_4 , и серую. Строение серого мышьяка аналогично строению черного фосфора, но уменьшение ширины запрещенной зоны в случае мышьяка приводит к появлению свободных электронов и, как следствие, заметной электропроводимости и металлического блеска у серого (или металлического) мышьяка. Переход

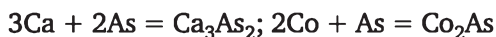
из желтой формы, которая получается при быстрой конденсации паров, в серую происходит гораздо легче, чем у фосфора.

Желтая форма, подобно белому фосфору, растворима в CS_2 и некоторых органических растворителях. Металлический мышьяк не растворяется без химического взаимодействия.

В парах ниже 800°C мышьяк существует в виде молекул As_4 , а при более высокой температуре в виде As_2 , имеющих такое же строение, как P_4 и P_2 .

При стандартных условиях мышьяк реагирует только с галогенами, но не окисляется кислородом. При нагревании на воздухе он сгорает, образуя оксид мышьяка(III).

С тяжелыми металлами — свинцом, серебром, золотом — мышьяк образует сплавы, со щелочными и щелочноземельными — стехиометрические соединения арсениды, с большинством переходных металлов — нестехиометрические кристаллические фазы:



Основное применение мышьяка — получение ряда сплавов. В частности, его добавляют к свинцу при производстве ружейной дроби. Соединения мышьяка используются в медицине, сельском хозяйстве, в промышленности полупроводников.

Сурьма. В русской химической литературе употребляются наименования соединений этого элемента, производные от трех его названий — персидского «сурьма», латинского «стибиум» и арабского «антимоний». Например, соединение сурьмы с водородом SbH_3 называется стибин, а соли сурьмяной кислоты — антимонаты.

При переходе от мышьяка к сурьме продолжается нарастание металлических свойств. По внешнему виду сурьма — металл, обладающий, однако, значительной хрупкостью. Сурьма легко измельчается при растирании в ступке. Желтая форма сурьмы, состоящая из молекул Sb_4 , крайне неустойчива.

При стандартных условиях сурьма, подобно фосфору и мышьяку, реагирует только с галогенами. При нагревании на воздухе она сгорает с образованием Sb_2O_3 , а с металлами образует сплавы или нестехиометрические твердые растворы.

Сурьма применяется в основном в сплавах, и в частности в типографском сплаве — гарте для увеличения твердости и износостойкости литер при печати. Сурьма входит в состав ряда лекарственных препаратов. Растворимые соединения сурьмы ядовиты.

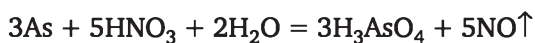
Висмут. Висмут — хрупкий при комнатной температуре металл, блеск которого имеет заметный красноватый оттенок. Выше 120°C он становится ковким и пластичным.

В компактном виде висмут при стандартных условиях не реагирует с другими элементами, хотя подвергается поверхностному окислению. В виде порошка он сгорает в атмосфере галогенов с образованием

тригалогенидов. При сильном нагревании в кислороде или на воздухе висмут образует оксид Bi_2O_3 . С металлами, даже щелочными и щелочноземельными, висмут не образует стехиометрических соединений. В своих соединениях, в отличие от более легких элементов, висмут почти исключительно находится в степени окисления +3.

Основное применение висмута — получение легкоплавких сплавов.

В заключение общего обзора химических свойств элементов V группы рассмотрим их реакции с азотной кислотой, которые хорошо отражают изменение кислотно-основных свойств в ряду $\text{P} — \text{Bi}$. Все эти элементы не реагируют с обычными неокисляющими кислотами — соляной, уксусной и даже хлорной, окислительные свойства которой в растворах заторможены кинетически. Кислоты-окислители реагируют с ними, но продукты окисления различны. Так, азотная кислота, особенно при нагревании, легко реагирует со всеми этими элементами:



При этом неметаллические фосфор и мышьяк окисляются до соответствующих ортоформ высших кислот, полуметаллическая сурьма — до гидратированной формы высшего оксида $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, а металлический висмут — только до катиона Bi^{3+} .

23.3. Соединения с водородом

При движении по группе сверху вниз энергия связи элементов с водородом уменьшается.

В последовательности $\text{Cl} — \text{S} — \text{P}$ энергия связи тоже уменьшается, поскольку сближаются значения электроотрицательности элементов и водорода, а значит, уменьшаются полярность связи и вклад электростатического взаимодействия. В результате соединения элементов V группы с водородом менее устойчивы, чем халькогеноводороды. Некоторые их константы приведены в табл. 23.2.

Таблица 23.2

Физико-химические свойства соединений элементов V группы с водородом

Величина	NH_3	PH_3	AsH_3	SbH_3
ΔH_{298}° , кДж/моль	–46	+5	+66	+145
Средняя энергия разрыва связи, кДж/моль	369	316	287	254
Межъядерное расстояние, нм	0,103	0,141	0,151	0,171

Окончание табл. 23.2

Величина	NH ₃	PH ₃	AsH ₃	SbH ₃
Угол между связями, град	108	94	92	91
Температура плавления, °C	-78	-134	-117	-94
Температура кипения, °C	-33	-87	-62	-18
Стандартное состояние	Газ	Газ	Газ	Газ

При обычных условиях эти соединения — газы.

Изменение валентного угла Н—Э—Н при переходе от NH₃ к SbH₃ говорит о том, что только в аммиаке связи N—Н образованы с участием гибридных *sp*³-орбиталей атома азота. Уже в PH₃ гибридизация с участием *s*-электронов практически отсутствует.

Получение. При стандартных условиях равновесиям синтеза



отвечают следующие константы равновесия:

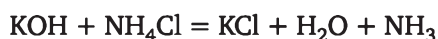
	1 / 2N ₂	P _{тн}	As _{тн}	Sb _{тн}
lgK ₂₉₈	+2,93	-2,35	-12,08	-25,90
lg K _{T_{кип}}	—	-1,85	-4,35	-6,75

При нагревании равновесия синтеза в соответствии с принципом Ле Шателье сдвигаются вправо, но, как показывает расчет, даже при температурах кипения (или сублимации) элементов константы равновесия остаются еще настолько малыми, что реально провести прямой синтез соединений ЭН₃ невозможно. Единственным исключением является аммиак NH₃, который образуется из простых веществ экзотермически:



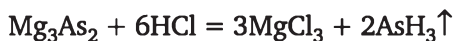
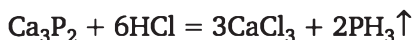
При $\approx 200^\circ\text{C}$ $K = 1$ и с повышением температуры уменьшается. С позиций термодинамики следует, что синтез необходимо вести при низких температурах и высоких давлениях, тогда равновесие будет максимально сдвинуто вправо. Однако из-за большой прочности связи в молекулах, особенно связи N≡N, энергия активации этой реакции настолько велика, что скорость ее становится заметной при таких температурах, когда равновесие синтеза практически нацело сдвинуто влево. Это означает, что синтез аммиака возможен только в присутствии катализаторов. В промышленности используются катализаторы на основе железа с различными добавками — промоторами — Al₂O₃, K₂O и др. С экономически оправданной скоростью и выходом синтез ведется при температурах 400—600°C и давлениях 10—100 МПа.

В лабораторных условиях небольшие количества аммиака получают при взаимодействии гидроксида калия и соли аммония:

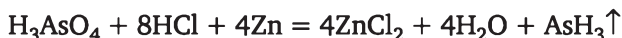


Реакцию обычно проводят, приливая концентрированный раствор щелочи к твердой соли.

Остальные водородные соединения — PH_3 (фосфин), AsH_3 (арсин) и SbH_3 (стибин) — не могут быть получены прямым синтезом. Их получают двумя путями. Первый путь — действие кислот на соединения соответствующих элементов V группы с металлами — кальцием или магнием. По сути эти реакции аналогичны реакциям гидролиза галогенидов или халькогенидов при получении соответствующих соединений с водородом:



Второй путь — восстановление элементов в растворе водородом в момент выделения. Для этого на сильно подкисленный соляной кислотой раствор соединения мышьяка или сурьмы действуют цинком:



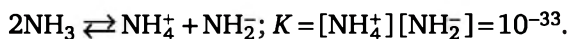
Висмутин крайне неустойчив и не получен в свободном виде, хотя доказано, что в небольших количествах он образуется при действии кислот на сплав висмута с магнием.

Соединения ЭН_3 являются хорошими восстановителями, и чем меньше устойчивость гидрида, тем сильнее его восстановительные свойства. За исключением аммиака, все они плохо растворимы в воде и не склонны к реакциям присоединения.

Подобно HF и воде аммиак по свойствам существенно отличается от остальных соединений.

Молекула аммиака пирамидальна, причем угол H—N—H , равный 108° , близок к тетраэдрическому углу, что говорит, с одной стороны, о значительном вкладе s -электронов в систему связей, а с другой — о локализации неподеленной пары электронов на sp^3 -гибридной орбитали (рис. 23.3). Таким образом, по электронному строению молекула аммиака подобна молекуле воды, что определяет сходство в свойствах этих веществ. Как и в воде, в жидком аммиаке присутствуют водородные связи, но так как в этом случае число протонов больше числа неподеленных электронных пар, такой системы связей, как в воде, не возникает. Все же температура кипения аммиака -33°C заметно (на 55°C) выше, чем фосфина.

Подобно воде жидкий аммиак в ничтожно малой степени самоионизируется:



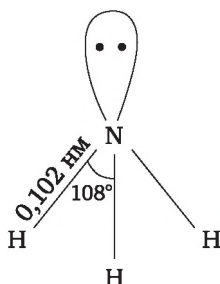
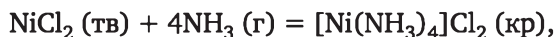


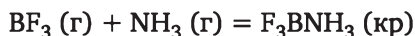
Рис. 23.3. Строение молекулы аммиака

Он является хорошим растворителем для многих неорганических и органических веществ и в этом качестве широко применяется для проведения различных синтезов.

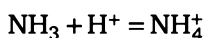
Наличие в молекуле NH_3 одной неподеленной электронной пары делает его основанием Льюиса и определяет большую склонность аммиака к реакциям комплексообразования (см. параграф 7.4). Аммиак соединяется с большинством частиц, имеющих вакантную орбиталь. Например, аммиак легко присоединяется к ионам переходных металлов за счет их вакантных d -орбиталей



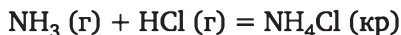
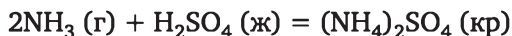
к молекулам галогенидов элементов III группы за счет их вакантных sp^3 -гибридных орбиталей



и чрезвычайно охотно реагирует с протоном за счет его вакантной s -орбитали, образуя ион аммония:

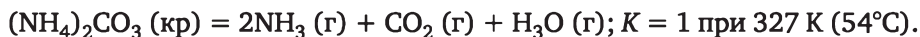


Эта реакция исключительно характерна для аммиака и протекает с участием многих протонсодержащих веществ, например кислот:



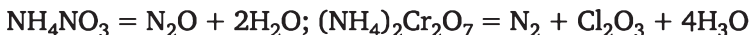
По размерам и заряду ион аммония близок к иону калия, а соли аммония во многом похожи на соли щелочных металлов, в частности практически все они хорошо растворимы в воде

Характерным свойством солей аммония является их термическая неустойчивость — уже при небольшом нагревании они разлагаются на аммиак и соответствующую кислоту:

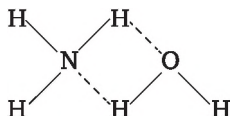


На этом основано применение солей аммония. Хлорид аммония (нашатырь) используют при пайке. Выделяющийся при его нагревании аммиак восстанавливает оксиды на поверхности металла, а HCl переводит оксиды в хлориды, которые не препятствуют смачиванию металла припоем. Карбонат аммония применяют в хлебопекарной промышленности: добавленный в тесто он разлагается во время выпечки, и выделяющиеся газы «поднимают» тесто, делают его пористым.

Если анион кислоты, входящий в состав соли, проявляет окислительные свойства, то при нагревании таких солей ион аммония, как правило, окисляется:

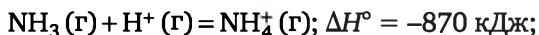


Аммиак хорошо растворим в воде. При комнатной температуре 1 объем воды растворяет около 700 объемов NH_3 . В водном растворе молекулы аммиака частично участвуют в общей системе водородных связей, а кроме того, образуют замкнутые молекулы гидрата

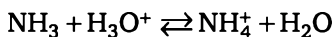


Следует подчеркнуть, что гидрат $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ не аналогичен гидроксиду аммония, в котором должна была бы существовать связь $\text{H}_4\text{N}-\text{OH}$. Таких молекул в растворе практически не существует.

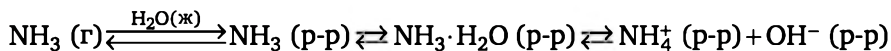
Аммиак прочнее, чем вода, удерживает протон



Энтальпии гидратации ионов H_3O^+ и NH_4^+ близки, поэтому в растворе равновесие

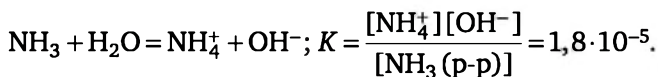


тоже смещено вправо и при растворении аммиака в воде концентрация ионов H_3O^+ по сравнению с чистой водой уменьшается, а значит, концентрация ионов OH^- увеличивается. Если Вам это не ясно, то посмотрите параграф 16.1, 16.2. В системе, образованной газообразным аммиаком и водой, существуют следующие равновесия:



При понижении температуры вся цепочка равновесий смещается вправо, при повышении — влево. Даже разбавленные растворы всегда пахнут аммиаком, и кипячением раствора его можно полностью освободить от растворенного аммиака.

Таким образом, в отличие от растворов водородных соединений элементов VII и VI групп, где преобладают процессы диссоциации с отщеплением протона и концентрация ионов H_3O^+ больше, чем в воде (т. е. растворы имеют кислые свойства), в растворе аммиака концентрация ионов гидроксония меньше, чем в воде, а значит, раствор имеет щелочные свойства. Количественно эти свойства характеризуются константой, которая рассчитывается по отношению ко всему растворенному аммиаку:

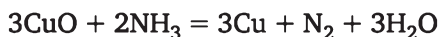


Помимо реакций комплексообразования, крайне важных для химии аммиака, он вступает в многочисленные реакции замещения. При повышенных температурах аммиак взаимодействует со щелочными металлами с образованием амидов MNH_2 и имидов M_2NH :



Существует большое число производных типа NH_2R , NHR_2 и NR_3 , где R — органический радикал. Пример — триметиламин $\text{N}(\text{CH}_3)_3$. Все эти производные широко используются в различных синтезах. Известны соединения NH_2OH — гидроксиламин и некоторые галогензамещенные аммиака. Все они малоустойчивы. Производные хлорамина NH_2Cl используются как сильные окислители, антисептики, дезодоранты.

Третья группа реакций, в которые вступает аммиак, — это реакции его окисления. При этом аммиак используется либо как восстановитель, обычно по отношению к оксидам металлов, которые он восстанавливает до металлов, окисляясь при этом до азота



либо как объект окисления с целью получения других соединений азота.

Реакция окисления аммиака кислородом чрезвычайно важна как промежуточная стадия получения азотной кислоты. Энергия активации этой сложной реакции велика, и при комнатной температуре процесс полностью заторможен. По мере повышения температуры развиваются два параллельных конкурирующих процесса:



Как очевидно из сопоставления значений ΔG° , оба процесса сильно экзотермичны и ниже 7000 К ΔG_1° более отрицательно, чем ΔG_2° , т. е. окисление аммиака до свободного азота термодинамически выгоднее, чем до NO. Действительно, смесь аммиака с кислородом взрывается при нагревании с образованием N_2 и воды.

Исследования показали, что платина может быть эффективным катализатором обоих процессов окисления и, что очень важно, NO является промежуточным продуктом при окислении NH_3 до N_2 . Поэтому, если время контакта с катализатором достаточно мало, процесс окисления доходит только до образования NO, который, как мы увидим, может быть далее окислен до азотной кислоты.

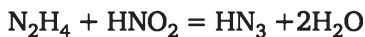
Кроме аммиака азот образует еще несколько соединений с водородом, из которых следует упомянуть два.

При окислении аммиака раствором гипохлорита натрия в присутствии желатины образуется гидразин — азотный аналог пероксида водорода:



При обычных условиях гидразин — бесцветная жидкость, смешивающаяся с водой во всех отношениях. Это очень сильный восстановитель, использующийся в органическом синтезе.

Второе соединение — азидоводородная кислота HN_3 (водн.). Она получается при окислении гидразина азотистой кислотой:



В чистом виде HN_3 — легколетучая взрывчатая жидкость. Ее соли — азиды тяжелых металлов — взрываются при ударе и используются как детонаторы.

Азидный анион изоэлектронен с молекулой CO_2 . Он имеет линейное строение, причем центральный атом азота отдает один из своих электронов концевому атому и тогда может образовать четыре ковалентные связи: $\text{N}^-=\text{N}^+=\text{N}^-$; на втором концевом атоме локализуется лишний электрон, определяющий заряд иона.

С позиций метода валентных связей (если Вы не уверены в своих знаниях по этой теме — просмотрите параграф 4.3, 4.5, 4.7) срединный атом азота образует линейную систему из двух sp -гибридных орбиталей и две p -орбитали остаются негибридизованными. На каждой орбитали находится по одному электрону. В результате взаимодействия с каждым из концевых атомов образуются σ_{sp-p} и π_{p-p} -связи. Прочно связанный внутри и небольшой по размерам азидный анион по многим свойствам напоминает анионы галогенов. Его называют иногда псевдогалогенидным ионом.

Молекула NH_3 нелинейна, и связи N—N в ней различны (рис. 23.4).

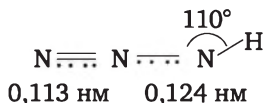


Рис. 23.4

Порядок одной из них больше двух, а другой — меньше двух.

Азидоводородная кислота и азидный анион являются хорошими моделями для всех остальных соединений, в которых азоту можно приписать степень окисления +5.

23.4. Оксиды и оксокислоты азота

Кислородные соединения азота удивительно своеобразны. Объясняется это рядом причин. Во-первых, азот ближе всех элементов к кислороду по электроотрицательности, а значит, связи N—O наименее полярны из всех связей Э—O.

Во-вторых, азот, как и кислород, способен образовывать прочные π -р-связи, что приводит к повышенной кратности связи в соединениях азота с кислородом.

В-третьих, азот не имеет доступных по энергии *d*-орбиталей и в соединениях с кислородом его координационное число не превышает 3.

Наконец, в-четвертых, молекула N₂ обладает максимальной энергией связи из всех двухатомных гомоядерных молекул.

Многие из этих свойств встречаются и у других элементов, но только у азота они сосредоточены все вместе. Своеобразие кислородных соединений азота столь велико, что разумно их рассмотреть отдельно от оксидов остальных элементов V группы.

Существуют оксиды, соответствующие всем пяти степеням окисления азота от +1 до +5. Некоторые их свойства приведены в табл. 23.3. Как очевидно из таблицы, для всех газообразных оксидов азота $\Delta H_{f298}^\circ > 0$.

Таблица 23.3

Физико-химические свойства оксидов азота

Величина	N ₂ O	NO	N ₂ O ₃	NO ₂	N ₂ O ₅
ΔH_{f298}° , кДж/моль	+82	+90	+83	+33	—43 (+12 газ)
Энергия разрыва связи (с образованием), кДж/моль	162 (N ₂ + O)	627 (N + O)	335 (N ₂ O ₂ + O)	309 (NO + O)	247 (N ₂ O ₄ + O)
Температура плавления, °C	—91	—164	—101	—11	41*
Температура кипения, °C	—89	—152	—40	+21	33**
Стандартное состояние	Газ	Газ	Газ	Газ	Кристалл

* Под давлением 142 кПа.

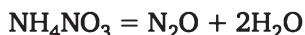
** Температура сублимации.

Кроме того, за исключением NO, все они образуются из простых веществ с уменьшением числа молей, а значит, и с уменьшением энтро-

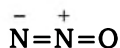
пии. Так как $\Delta H_f^\circ > 0$ и $\Delta S_f^\circ < 0$, изменения энергии Гиббса образования оксидов положительны всегда при любых температурах, а константы равновесия их образования всегда меньше 1.

Таким образом, при стандартных условиях все оксиды азота термодинамически неустойчивы по отношению к распаду на простые вещества, но реакции их разложения заторможены ниже 1000 К.

Оксид азота(I) N_2O (оксид диазота, оксонитрид азота(V), закись азота) — соединение, в котором азот формально находится в степени окисления +1. Это бесцветный газ, который легко получается при нагревании нитрата аммония выше 250°C:



Молекула N_2O подобна азидному аниону. Она линейна, и центральный атом азота отдает один из электронов концевым атомам, образуя с ними четыре ковалентные связи



Оксид азота(I) легко разлагается на азот и кислород, поэтому в его атмосфере горят сера, углерод и многие органические вещества. С водородом и аммиаком он образует взрывчатые смеси. N_2O довольно хорошо растворим в воде, но не проявляет сколько-нибудь заметно ни кислотных, ни основных свойств и относится к безразличным оксидам.

Оксид азота(I) обладает слабым приятным запахом и при вдыхании в небольших количествах вызывает судорожный смех — отсюда его называют «веселящий газ». В больших количествах он действует как анестезирующее средство и применяется при наркозах.

Оксид азота(II) NO (монооксид азота). Образование NO из простых веществ идет без изменения числа молей и сопровождается небольшим увеличением энтропии:



Отсюда находим, что $\Delta G^\circ = 0$ при $T = 7700$ К. Ниже 1500 К это равновесие практически полностью сдвинуто влево, но выше 2500 К содержание NO в равновесной смеси становится заметным:

T, К	1500	2000	2500	2900	3200	4000
Объемная доля NO , %	0,1	0,6	1,8	3,2	4,4	10

Следовательно, монооксид азота можно получить прямым синтезом, нагревая смесь $N_2 + O_2$ до 4000—5000 К с быстрым последующим охлаждением до 1000 К.

Реакция синтеза NO положена в основу метода связывания атмосферного азота путем сжигания воздуха. Для этого воздух продувается через плазменную зону электрической дуги. Однако затраты электро-

энергии столь велики, что метод оказался экономически невыгодным, хотя в природе образование NO в канале молний при грозовых разрядах является важным путем пополнения связанного азота.

В промышленности монооксид азота получают каталитическим окислением аммиака. В лабораторной практике оксид азота(II) получают в основном действием меди на не слишком концентрированную (5—8 моль/л) азотную кислоту:



Молекула NO содержит нечетное число электронов (на один больше, чем молекула N₂) и поэтому парамагнитна. С позиций теории МО неспаренный электрон находится на разрыхляющей π-орбитали, так что порядок связи равен 2,5. При таком порядке энергия связи должна быть достаточно велика.

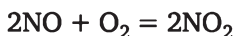
Сравним характеристики молекул:

	N ₂	NO	O ₂	NO ⁺
Порядок связи	3	2,5	2	3
Длина связи <i>l</i> , нм	0,110	0,115	0,121	0,106
Энергия разрыва связи Δ <i>H</i> ₂₉₈ ⁰ , кДж/моль	942	627	494	1046 (N + O ⁺)

Действительно, энергия разрыва связи N≡O занимает промежуточное положение между энергиями разрыва связей N≡N и O≡O. Более того, из-за близости электроотрицательностей азота и кислорода полярность связи N—O мала: дипольный момент NO примерно в 20 раз меньше, чем HCl, и упрочняющий вклад электростатического взаимодействия практически отсутствует. Видно, что *E*_{св} N≡O даже немного меньше, чем полусумма *E*_{св} N≡N и O≡O (718 кДж). Именно поэтому, несмотря на большую энергию связи, оксид азота(II), так же как и другие оксиды азота, образуется из простых веществ эндотермически.

Отрыв электрона с разрыхляющей орбитали приводит к образованию иона нитрозония NO⁺, увеличивает кратность связи и упрочняет ее. Известны соединения NOClO₄, NOHSO₄, а также многочисленные комплексы переходных металлов, в которых NO⁺ участвует как лиганд.

Оксид азота(II) быстро реагирует с кислородом



образует взрывчатую смесь с водородом, восстанавливается сернистым газом до N₂O и окисляется галогенами с образованием NOГал, например хлорида нитрозония NOCl. Таким образом, как окислительные, так и восстановительные свойства NO выражены достаточно ярко.

Оксид азота(II) плохо растворим в воде и подобно N₂O является безразличным оксидом.

Оксид азота(II) является промежуточным продуктом в промышленном синтезе азотной кислоты окислением аммиака. В лабораторной

практике он используется при синтезе некоторых комплексных соединений переходных металлов. Оксид азота(II) является одним из самых вредных в экологическом отношении газов (см. параграф 13.9).

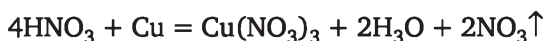
Оксид азота(III) N_2O_3 (диазота триоксид) очень неустойчив и существует только в твердом состоянии ниже температуры плавления, равной -100°C . Плоская молекула N_2O_3 состоит из двух фрагментов NO и NO_2 со связью $ON-NO_2$. Уже в жидкости, имеющей ярко-синий цвет, устанавливается равновесие



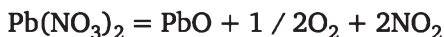
С повышением температуры равновесие смещается вправо, и в газовой фазе выше -40°C N_2O_3 практически полностью разлагается. При взаимодействии с водой он образует азотистую кислоту:



Оксид азота(IV) NO_2 (диоксид азота) — наиболее обычный из всех оксидов. Он образуется при окислении NO кислородом воздуха. В лабораторных условиях его получают при действии меди на концентрированную азотную кислоту

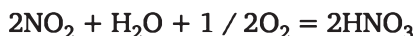
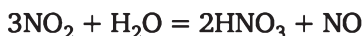
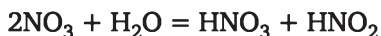


или при термическом разложении нитратов тяжелых металлов, чаще всего нитрата свинца



Диоксид азота — газ бурого цвета с характерным резким запахом. Он ядовит и сильно раздражает дыхательные пути. Диоксид азота, как и монооксид, — парамагнитная молекула с нечетным числом электронов. Это сильный окислитель, в атмосфере которого горят углерод, сера, металлы.

Диоксид азота взаимодействует с водой как кислотный оксид, но поскольку соединения азота в четных степенях окисления в водных растворах не существуют, взаимодействие NO_2 с водой в зависимости от условий протекает по-разному. Возможны следующие реакции:



Первая из них идет на холоду, вторая при комнатной и более высоких температурах. В них участвует только NO_2 . Если через воду пропускать смесь диоксида с воздухом, то идет третья реакция.

В чистом виде диоксид азота существует в узком интервале температур, который при давлениях близких к атмосферному составляет от 140 до 200°С. При более высоких температурах диоксид обратимо разлагается:



Ниже 140°С молекулы NO_2 связываются вместе через атомы азота, образуя плоскую молекулу димера $\text{O}_2\text{N—NO}_2$ (тетраоксид диазота):

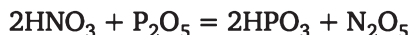


При комнатной температуре равновесные объемные доли составляют 20% NO_2 и 80% N_2O_4 .

N_2O_4 конденсируется в жидкость при 21°С, которая, как правило, окрашена в желтовато-бурый цвет следами диоксида ($\approx 0,1\%$). При дальнейшем понижении температуры до -11°С кристаллизуются бесцветные кристаллы N_2O_4 .

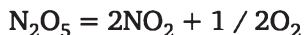
Диоксид и тетраоксид азота являются промежуточными формами при окислении аммиака в азотную кислоту. Жидкий тетраоксид используется как окислитель ракетного топлива и как растворитель в ряде синтезов. Последние годы ведутся исследования по его использованию в качестве теплоносителя для атомных электростанций.

Оксид азота(V) N_2O_5 (пентаоксид диазота) может быть получен при дегидратации азотной кислоты. Обычно реакцию ведут с оксидом фосфора:



Полученный оксид отгоняется в вакууме или в токе озонированного кислорода при 30—35°С.

При комнатной температуре и особенно на свету оксид азота(V) разлагается (часто со взрывом), выделяя кислород и NO_2 , и поэтому является сильным окислителем:



В твердом состоянии это ионное соединение $\text{NO}_2^+\text{NO}_3^-$, которое жадно присоединяет воду с образованием азотной кислоты:



Из кислородных кислот азота наиболее важны азотная и азотистая.

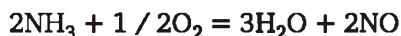
Азотная кислота HNO_3 — наиболее устойчивая кислородная кислота азота, и, наряду с серной и соляной, одна из важнейших неорганических кислот. Мировое производство азотной кислоты достигает десятков миллионов тонн в год.

В промышленности азотную кислоту получают из азота воздуха. Наиболее экономична в настоящее время такая последовательность процессов.

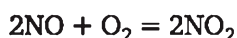
1. Синтез аммиака из азота воздуха и водорода, получаемого окислением природного метана:



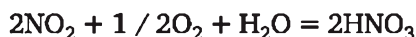
2. Каталитическое окисление аммиака кислородом воздуха:



3. Окисление оксида азота(II) избытком воздуха:



4. Взаимодействие диоксида с водой в присутствии избытка воздуха:



Получаемый конечный продукт называется концентрированной азотной кислотой, массовая доля HNO_3 в которой составляет $\approx 70\%$. Более концентрированная кислота дымит на воздухе и называется дымящей азотной кислотой. Азотная кислота как индивидуальное вещество — бесцветная жидкость с температурой плавления 41°C и кипения 86°C . Техническая кислота всегда окрашена в желтый цвет, так как на свету уже при комнатной температуре идет ее разложение с выделением NO_2 . Самоионизация чистой HNO_3 незначительна, и жидкость состоит практически из недиссоциированных молекул.

В методе ВС электронное строение молекулы HNO_3 можно представить следующим образом. Атом азота находится в состоянии sp^2 -гибридизации, образуя три ковалентные σ -связи с p -орбиталями атомов кислорода, один из которых связан еще и с атомом водорода. sp^2 -гибридные орбитали атома азота образуют треугольник, и, кроме того, остается еще одна p -орбиталь, перпендикулярная плоскости треугольника. Эта орбиталь и две аналогичные p -орбитали двух атомов кислорода образуют трехцентровую четырехэлектронную π -связь (рис. 23.5).

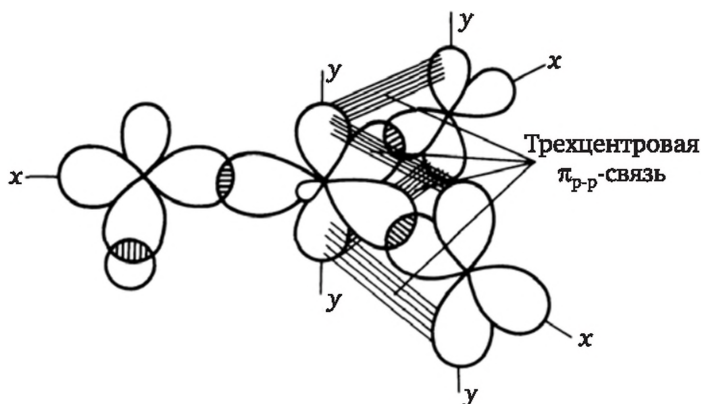


Рис. 23.5

В водном растворе молекулы HNO_3 диссоциируют на ионы водорода и плоские симметричные ионы NO_3^- . При концентрации 0,1 моль/л степень диссоциации HNO_3 превышает 90%, т.е. она является сильной кислотой.

Отличительное свойство азотной кислоты — ее высокая окислительная способность, причем, в отличие от других кислот, восстановление молекул HNO_3 протекает кинетически легко. Ионы NO_3^- в щелочной среде восстанавливаются и термодинамически, и кинетически заметно хуже. С концентрированной азотной кислотой реагируют почти все элементы периодической системы, за исключением благородных газов, золота, платины и еще четырех платиновых металлов, но Pd легко растворяется в азотной кислоте. Целый ряд металлов, в частности железо, хром, алюминий, пассивируются концентрированной азотной кислотой, но легко растворяются в разбавленной.

Восстановление концентрированной азотной кислоты протекает обычно до NO_2 . Разбавленная кислота восстанавливается до различных соединений азота вплоть до иона NH_4^+ . Этот вопрос мы рассмотрим ниже.

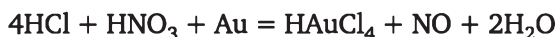
Еще более сильным окислителем является смесь концентрированных азотной и соляной кислот. Их смесь в отношении 1 : 3,6 (по объему) получила у алхимиков название «царская водка», так как в ней растворяется даже «царь металлов» — золото. В этой смеси азотная кислота окисляет соляную до свободного хлора:



Как хлор, так и NOCl — хлорид нитрозония или нитрозилхлорид — энергично взаимодействуют с металлами, переводя их в хлориды, а избыточная соляная кислота образует с ними растворимые комплексные соединения:



суммарная реакция:



Аналогично растворяется в царской водке платина с образованием H_2PtCl_6 .

Азотная кислота наряду с соляной и серной — одна из наиболее употребительных неорганических кислот. Ее применение связано с производством удобрений, взрывчатых веществ, органических красителей и с целым рядом других синтезов, где она используется как сильный окислитель и нитрующий агент.

Соли азотной кислоты называются нитратами, а нитраты щелочных, щелочноземельных металлов и аммония называют еще селитрами — калийная селитра, аммонийная селитра. Отличительной особенностью

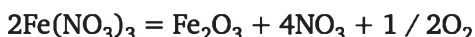
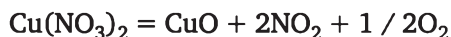
всех нитратов является их хорошая растворимость в воде. В большинстве случаев концентрация насыщенного раствора составляет десятки процентов. Растворимость безводных нитратов (в г/100 г H₂O) при 20°C составляет:

Ba(NO ₃) ₂	9	Fe(NO ₃) ₂	82	Cu(NO ₃) ₂	125
KNO ₃	31	Fe(NO ₃) ₃	83	Ca(NO ₃) ₂	129
Pb(NO ₃) ₂	52	NaNO ₃	88	NH ₄ NO ₃	200
Al(NO ₃) ₃	62	Zn(NO ₃) ₂	118	AgNO ₃	222

При нагревании при атмосферном давлении все нитраты разлагаются, хотя в вакууме многие из них летучи. Характер разложения зависит от природы катиона. Соли большинства щелочных и щелочноземельных металлов разлагаются до нитритов, выделяя кислород:



Соли большинства переходных металлов разлагаются до оксидов



а если оксиды неустойчивы, то до металлов:



В силу этого все нитраты при нагревании проявляют сильные окислительные свойства. В частности, на этом свойстве нитрата калия основана реакция горения черного пороха — смеси угля, серы и калийной селитры:

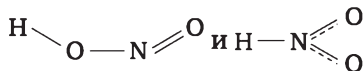


Нитраты натрия, калия, аммония имеют большое значение как азотсодержащие удобрения.

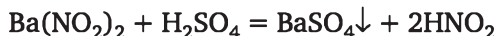
Азотистая кислота HNO₂. Кислородсодержащая кислота азота, в которой он находится в степени окисления +3, — соединение неустойчивое и существует только в разбавленных растворах, хотя соли ее — нитриты — вполне устойчивы.

Разбавленный раствор чистой азотистой кислоты, в котором она существует в двух таутомерных¹ формах

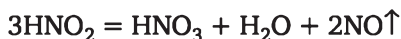
¹ Таутомерные формы — это изомерные формы, которые могут существовать только в равновесной смеси и не могут быть разделены на индивидуальные вещества.



можно получить, действуя на нитрит бария серной кислотой:

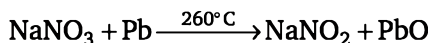


В более концентрированных растворах, получаемых при действии на раствор нитрита натрия серной кислотой, азотистая кислота разлагается на воду и N_2O_3 , который окрашивает раствор в голубой цвет. Далее протекает его распад на NO и NO_2 . При нагревании растворов HNO_2 происходит диспропорционирование



Азотистая кислота относится к числу слабых кислот: $K_a = 6 \cdot 10^{-4}$. Для нее в равной мере характерны как окислительные, так и восстановительные свойства.

Нитриты щелочных металлов, чаще всего натрия, получают либо восстановлением нитратов, либо пропуская в раствор щелочи эквимольную смесь моно- и диоксида азота:



Мы видим, что для химии оксосоединений азота характерно установление равновесий между газообразными оксидами и растворами оксокислот, сопровождающееся окислительно-восстановительными реакциями. Рассмотрим их, используя систему восстановительных потенциалов соединений азота.

23.5. Химия кислородных производных азота в водных растворах

Ряд наиболее важных соединений азота, существующих в кислой среде, и стандартные восстановительные потенциалы переходов между ними могут быть записаны в следующей форме (E° , В) (рис. 23.6).

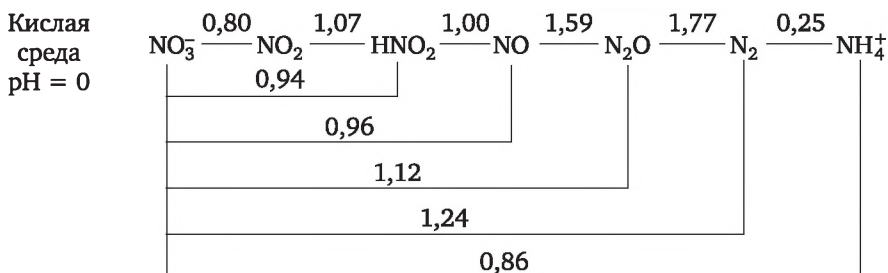
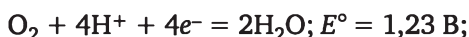


Рис. 23.6

В этом ряду соединений восстановительные потенциалы в основном растут по мере уменьшения степени окисления (ряд $\text{HNO}_2 \rightarrow \text{N}_2$). Помните, к чему это приводит? Ведь с подобной ситуацией мы уже встречались в ряду восстановительных потенциалов кислородных кислот галогенов (см. параграф 21.6). Даже в случае азотистой кислоты, когда $E^\circ_{\text{NO}_2/\text{HNO}_2} > E^\circ_{\text{HNO}_2/\text{NO}}$, диспропорционирование HNO_2 на HNO_3 и NO термодинамически разрешено, так как $1,00 > 0,94$.

Таким образом, в стандартном кислом растворе все вещества, промежуточные между NO_3 и N_2 , должны в конце концов диспропорционировать на эти две формы. Ион NO_3^- должен окислять воду с выделением кислорода, восстанавливаясь при этом до азота, а ион NH_4^+ на воздухе должен окисляться кислородом до азота:



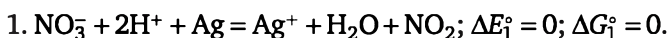
В результате единственным термодинамически устойчивым соединением в этой системе остается свободный азот.

Кинетика всех этих переходов определяется в основном тремя факторами: 1) большой энергией связи $\text{N}-\text{O}$ и, как следствие, большими значениями энергии активации реакций с участием оксидов азота; 2) трудностью зарождения газовой фазы в недрах раствора и относительно малой растворимостью NO и N_2 в воде; 3) относительной лабильностью плоского иона NO_3^- , в котором центральный атом доступнее для атаки, чем в тетраэдрических ионах, таких, как, скажем, ClO_4^- .

Рассмотрим более конкретно, как термодинамические и кинетические факторы влияют на процессы восстановления азотной кислоты. Для определенности возьмем реакцию взаимодействия серебра с азотной кислотой. Потенциал перехода $\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$ равен $E^\circ = 0,799 \approx 0,80 \text{ В}$.

В стандартных условиях азотная кислота с ее небольшой молекулярной массой достаточно разбавлена: концентрации 1 моль/л отвечает раствор, массовая доля HNO_3 в котором составляет 6%, т. е. воды в таком растворе много.

Прежде всего подчеркнем: даже не зная истинного механизма реакции восстановления HNO_3 , можно утверждать, что этот процесс протекает ступенчато, ибо уже на первой стадии стехиометрическое уравнение гетерогенной реакции включает четыре частицы:

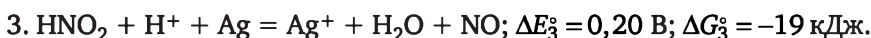


Ясно, что образующиеся при этом ионы Ag^+ , так же как и вода, останутся в растворе, а вот судьба NO_2 будет зависеть от условий. Поскольку NO_2 хорошо растворим в воде и реагирует с ней, то из слабокислого

раствора газ будет выделяться плохо, а сохраняясь в растворе, он должен подвергнуться дальнейшему восстановлению:

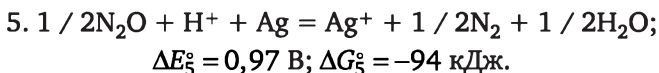
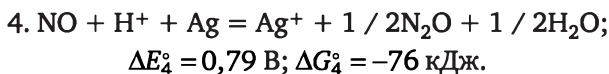


Как очевидно из сопоставления значений ΔG° , восстановление NO_2 термодинамически более выгодно, чем восстановление исходного иона NO_3^- , так как $\Delta G_2^\circ < \Delta G_1^\circ$. Образующаяся азотистая кислота остается в растворе и восстанавливается дальше:



И в этом случае $\Delta G_3^\circ < 0 < \Delta G_1^\circ$.

Следующие стадии восстановления характеризуются еще большим понижением энергии Гиббса.



На этом превращения заканчиваются, так как дальнейшее восстановление молекулярного азота до иона NH_4^+ серебром термодинамически запрещено:



Из этих данных очевидно, что продукты восстановления иона NO_3^- должны дальше восстанавливаться преимущественно по сравнению с исходным ионом.

Возникает ситуация подобная той, которая существует в ряду $\text{ClO}_4^- \rightarrow \text{Cl}^-$, — восстановление промежуточных форм термодинамически более благоприятно, чем исходной. Разница заключается в том, что в системе соединений хлора практически все промежуточные формы (за исключением Cl_2) существуют только в растворе, тогда как в системе соединений азота, за исключением HNO_2 , промежуточные формы газообразны. Растворимости этих газов в воде (в мл на 100 мл H_2O) при 20°C равны

NO_2	NO	N_2O	N_2
Хорошо растворим и реагирует с водой	4,7	6,3	1,54

Из этих данных следует, что диоксид азота не склонен улетучиваться из водного раствора, тогда как монооксид, наоборот, можно удерживать для дальнейшего восстановления только в разбавленных растворах. Закись азота достаточно хорошо растворима для того, чтобы подвергнуться восстановлению до азота.

Таким образом, мы приходим к заключению, что при взаимодействии азотной кислоты с серебром в стандартном растворе термодинамически наиболее выгодно восстановление ионов NO_3^- до N_2 , тогда как кинетически более вероятно выделение NO . Большей глубине восстановления должно способствовать уменьшение концентрации раствора. Наоборот, увеличение концентрации кислоты, скажем, до 70—80% должно привести, во-первых, к увеличению скорости реакции, в частности первой ее стадии, во-вторых, к уменьшению растворимости NO_2 , который в кислоте растворим хуже, чем в воде. Наконец, увеличение скорости реакции приводит к увеличению количества теплоты, выделяемой в единицу времени, а значит, и к повышению температуры, что также отрицательно сказывается на растворимости NO_2 . В результате становится более вероятным выделение NO_2 из раствора, чем его дальнейшее участие в реакции с восстановителем.

В условиях реально протекающей реакции концентрация во времени, несомненно, меняется. Поскольку все упомянутые выше реакции термодинамически разрешены и контролируются только кинетически, в реальных условиях все они протекают одновременно, так что всегда образуется смесь нескольких продуктов восстановления (рис. 23.7). В процессе реакции несомненно меняется и концентрация кислоты, и температура, значит, меняется и состав смеси продуктов восстановления.

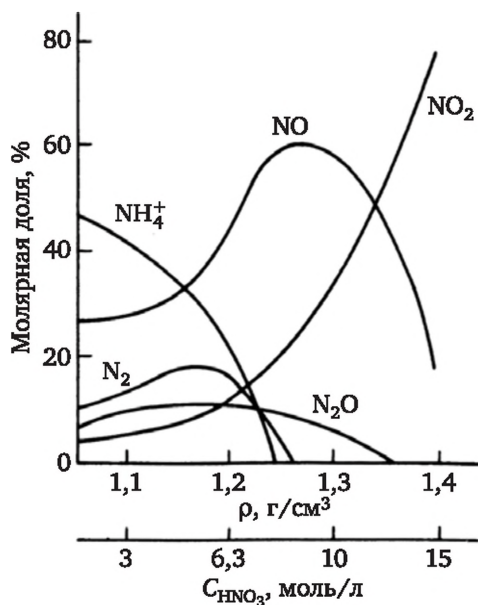
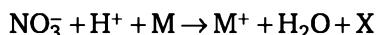


Рис. 23.7. Содержание продуктов восстановления азотной кислоты в зависимости от ее концентрации

Совершенно очевидно, что состав такой смеси зависит не только от концентрации кислоты, но и от природы восстановителя.

В табл. 23.4 приведены характеристики реакций восстановления азотной кислоты, точнее, иона NO_3^- , в стандартной кислой среде до различных продуктов некоторыми металлами по схеме



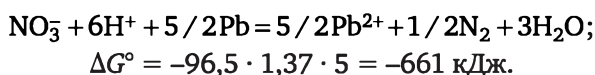
где М — металлы-восстановители, а X — один из продуктов восстановления иона NO_3^- .

Таблица 23.4

Термодинамические характеристики процессов восстановления азотной кислоты металлами

Продукт восстановления	Число электронов n	Восстановитель							
		$\text{Ag}, E^\circ = 0,80 \text{ В}$		$\text{Cu}, E^\circ = 0,34 \text{ В}$		$\text{Pb}, E^\circ = -0,13 \text{ В}$		$\text{Zn}, E^\circ = -0,7 \text{ В}$	
		$\Delta E^\circ, \text{ В}$	$\Delta G^\circ, \text{ кДж}$	$\Delta E^\circ, \text{ В}$	$\Delta G^\circ, \text{ кДж}$	$\Delta E^\circ, \text{ В}$	$\Delta G^\circ, \text{ кДж}$	$\Delta E^\circ, \text{ В}$	$\Delta G^\circ, \text{ кДж}$
NO_2	1	0	0	0,46	-44	0,93	-90	1,56	-150
HNO_2	2	0,14	-27	0,60	-116	1,07	-206	1,70	-328
NO	3	0,16	-47	0,62	-179	1,09	-316	1,72	-498
$1/2\text{N}_2\text{O}$	4	0,32	-124	0,78	-301	1,25	-483	1,88	-726
$1/2\text{N}_2$	5	0,44	-212	0,90	-434	1,37	-661	2,00	-965
NH_4^+	8	0,06	-46	0,52	-401	0,99	-764	1,62	-1251

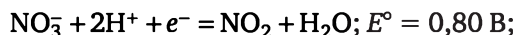
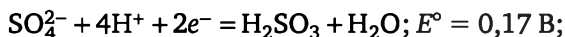
Значения ΔG° рассчитаны по формуле $\Delta G^\circ = -96,5n \cdot \Delta E^\circ$ кДж на 1 моль NO_3^- и указанное в таблице число электронов. Например,



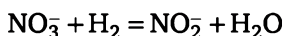
Обратите, пожалуйста, внимание на то, что для всех восстановителей ΔE° максимальна в реакциях восстановления NO_3^- до свободного азота, однако для сильных восстановителей, у которых $E^\circ < 0$, ΔG° минимально в реакциях восстановления NO_3^- уже не до N_2 , а до NH_4^+ . Если Вам неясна причина этого — посмотрите аналогичный пример в параграфе 18.3. Именно это определяет термодинамическую возможность восстановления нитратного иона до иона аммония, которая в соответствии со всем сказанным о кинетике может быть реализована, разумеется, только в разбавленных растворах.

И наконец, последняя особенность процессов восстановления азотной кислоты. Как всякая сильная кислота, HNO_3 в стандартном растворе практически нацело диссоциирована. Следовательно, при действии таких активных металлов, как, скажем, цинк, возможно восстановление не только ионов NO_3^- , но и ионов H^+ . Во многих случаях ионы H^+ восстанавливаются кинетически легче анионов. Например, в растворе серной или хлорной кислоты цинк восстанавливает ионы гидроксония,

и из растворов выделяется водород, несмотря на то, что потенциалы восстановления анионов положительны, а значит, соответствующие реакции термодинамически более выгодны.

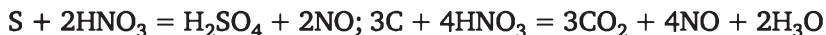


Все дело в том, что тетраэдрические высокосимметричные ионы SO_4^{2-} , ClO_4^- и др. кинетически весьма инертны. Напротив, плоский ион NO_3^- легко атакуется водородом в момент выделения:

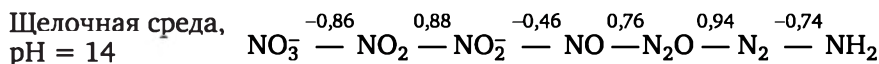


Вследствие кинетической лабильности иона NO_3^- при взаимодействии азотной кислоты с металлами водород практически никогда не выделяется.

Неметаллы, такие как сера, фосфор, углерод, восстанавливают азотную кислоту, как правило, до NO :



При переходе от кислой к щелочной среде восстановительные потенциалы соответствующих полуреакций становятся менее положительными ($E^\circ_{\text{щ}}$, В):



Как очевидно из значений потенциалов, в щелочной среде устойчивость диоксида азота по отношению к диспропорционированию на NO_3^- и NO_2^- уменьшается (в кислой среде $\Delta E^\circ = 0,27 \text{ В}$):

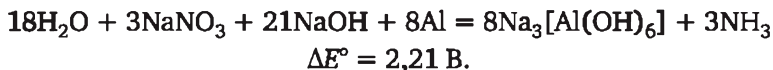


В щелочной среде восстановительные свойства диоксида азота возрастают настолько, что он должен восстанавливать водород из воды:



Реально эта реакция идет с гораздо меньшей скоростью, чем диспропорционирование NO_2 , и практически при взаимодействии диоксида со щелочью водород не выделяется. Нитритный анион вполне устойчив в щелочном растворе, тогда как NO и N_2O по-прежнему должны диспро-

порционировать. В этих условиях восстановление иона NO_3^- реально протекает до NO_2^- либо до N_2 . В щелочной среде только сильные восстановители, такие как Zn или Al, могут восстанавливать нитраты до NH_3 :



Например, если в пробирку, в которой идет реакция алюминия с раствором щелочи, добавить несколько капель раствора NaNO_3 , то выделяющиеся газы немедленно начинают пахнуть аммиаком.

23.6. Оксиды и гидроксопроизводные элементов подгруппы фосфора

Для всех элементов V группы, кроме азота, характерно образование двух типов оксидов, в которых они находятся в степенях +3 и +5. При стандартных условиях это твердые кристаллические вещества, характер связи в которых меняется от молекулярного в оксидах фосфора до ионного в оксидах висмута.

За исключением ионного оксида висмута(III), для которого разумно использовать простейшую формулу Bi_2O_3 , оксиды со степенью окисления элементов +3 состоят из молекул $\text{Э}_4\text{O}_6$ (рис. 23.8). В основе их структуры лежит уже знакомый нам тетраэдр Э_4 , в котором между каждой парой атомов Э находится атом кислорода. Как очевидно из значений углов, атомы кислорода заметно отстоят от прямых, соединяющих атомы Э, так что форма молекулы приближается к шарообразной.

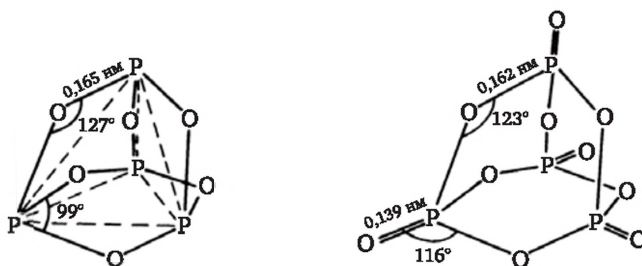
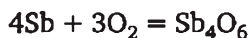


Рис. 23.8. Строение молекул P_4O_6 и P_4O_{10} : пунктиром обозначен тетраэдр из атомов фосфора

Все оксиды $\text{Э}_4\text{O}_6$ получаются при непосредственном взаимодействии элементов с кислородом.

Окисление белого фосфора ведут медленно при низких температурах и недостатке воздуха. Остальные элементы сгорают в атмосфере кислорода при нагревании, например,



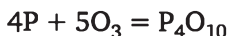
Оксид фосфора(III) — белый рыхлый летучий порошок, легко реагирующий с кислородом. В интервале температур 20—50°C окисление P_4O_6 сопровождается интенсивной хемилюминесценцией, что фактически и является причиной свечения белого фосфора. При 70°C P_4O_6 на воздухе воспламеняется и горит с образованием P_4O_{10} :



Строение P_4O_{10} подобно строению P_4O_6 с той лишь разницей, что к каждому атому фосфора присоединяется еще по одному атому кислорода (см. рис. 23.8).

В молекуле P_4O_{10} фосфор образует пять ковалентных связей, используя для этого все пять электронов валентной оболочки. В отличие от соединений азота(V), в которых максимальная степень окисления возникает в результате электростатического взаимодействия, в соединениях фосфора(V) образуются ковалентные π -d-связи, что приводит к существенно большему выигрышу энергии и, соответственно, к большему выделению теплоты при образовании из простых веществ.

Оксид фосфора(V) — ангидрид фосфорной кислоты — получают в больших количествах, сжигая красный фосфор при интенсивном притоке воздуха:



Обычно его называют пентаоксидом фосфора, и тогда записывают формулу как P_2O_5 . Это белая снежоподобная масса, чрезвычайно жадно присоединяющая воду. При взаимодействии одного моля P_4O_{10} с избытком воды выделяется 292 кДж. Пентаоксид фосфора поэтому используется как эффективный осушитель газов.

Основная масса получаемого P_4O_{10} переводится в фосфорную кислоту и используется при производстве фосфорных удобрений.

Высшие оксиды остальных элементов получают только косвенным путем. Пентаоксид мышьяка получают дегидратацией при нагревании мышьяковой кислоты:



Пентаоксид сурьмы, существующий только в виде гидрата, получают окислением металла концентрированной азотной кислотой:



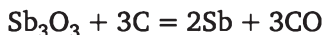
Крайне неустойчивый пентаоксид висмута получают в смеси с другими продуктами, действуя азотной кислотой на висмутат натрия:



Все высшие оксиды обладают только кислотными свойствами. Кисотно-основные свойства триоксидов закономерно изменяются

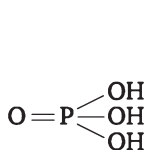
от фосфора к висмуту: P_4O_6 — типичный ангидрид кислоты, в водных растворах не обладающий основными свойствами; As_4O_6 и Sb_4O_6 растворяются и в щелочах, и в кислотах (концентрированной HCl), что свидетельствует об их амфотерности, тогда как Bi_2O_3 нерастворим в щелочах и обладает только основными свойствами.

Оксиды мышьяка, сурьмы и висмута легко восстанавливаются углем

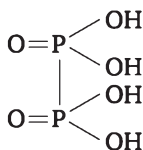


и используются как промежуточные продукты при получении этих элементов в процессе комплексной переработки сульфидных руд. Кроме того, они находят применение в медицине и сельском хозяйстве. Оксид мышьяка(III) — белый мышьяк — сильный яд.

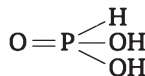
Из гидропроизводных этих элементов основное значение имеют кислоты фосфора. Интересно отметить, что азот, образуя многочисленные оксиды, дает только два достаточно устойчивых аниона — NO_2^- и NO_3^- , тогда как фосфор, образуя только два устойчивых оксида, дает громадное число фосфатных анионов. Мы отмечали, что азот в соединениях с кислородом имеет координационное число 3, фосфор же во всех анионных формах четырехкоординирован. Известны кислоты, отвечающие степеням окисления +5, +4, +3, +1. Их строение может быть представлено следующими формулами:



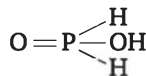
фосфорная
кислота
($K_a = 7 \cdot 10^{-3}$)



фосфорноватая
кислота
($K_a = 6 \cdot 10^{-3}$)



фосфористая
кислота
($K_a = 2 \cdot 10^{-3}$)

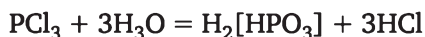


фосфорноватистая
кислота
($K_a = 7,9 \cdot 10^{-2}$)

Как очевидно из этих формул, фосфор во всех случаях образует пять ковалентных связей, и если кислорода недостаточно для создания тетраэдрического окружения, то оно достигается за счет присоединения других атомов, в частности водорода. Разумеется, гидроксидный и негидроксидный водород ведут себя в этих кислотах по-разному: фосфористая кислота $H_2[HPO_3]$ двухосновна, а фосфорноватистая $H[H_2PO_2]$ одноосновна. Все четыре кислоты средней силы, хорошо растворимы в воде.

Соли фосфорноватистой кислоты — гипофосфиты (MH_2PO_2) получают при диспропорционировании фосфора в щелочном растворе. Как сама кислота, так и ее соли применяются при синтезе фосфорорганических соединений и как сильные восстановители.

Фосфористая кислота получается при взаимодействии P_4O_6 с водой либо при гидролизе тригалогенидов фосфора:



Известны ее многочисленные органические производные, в частности эфиры $P(OR)_3$, которые отвечают не существующей в свободном виде форме $P(OH)_3$. Производные фосфористой кислоты широко используются в синтезе разнообразных фосфорорганических соединений.

Наибольшее значение имеют высшие фосфорные кислоты и их соли.

Ортофосфорная кислота H_3PO_4 обычно называется просто фосфорной кислотой. В чистом виде это твердое вещество, похожее на лед, с температурой плавления $42^\circ C$. Ее получают в промышленности, растворяя в горячей воде P_4O_{10} или обрабатывая концентрированной серной кислотой природные фосфаты.

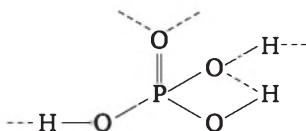
Небольшие количества H_3PO_4 в лабораторных условиях получают, окисляя красный фосфор концентрированной азотной кислотой:



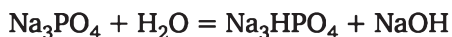
Растворение P_4O_{10} в воде сопровождается образованием метафосфорной кислоты (см. ниже), которая медленно переходит в H_3PO_4 при кипячении раствора. Сильные кислоты катализируют этот переход.

Фосфорная кислота, как и P_4O_{10} , расплывается на воздухе, интенсивно поглощая пары воды. Обычно применяется ее концентрированный (массовая доля P_2O_5 85—90%) раствор. Помните, добавлять воду к концентрированной фосфорной кислоте так же опасно, как и к серной!

В H_3PO_4 и ее концентрированных растворах существует развитая система водородных связей, подобная той, которая имеется в воде. При этом одна водородная связь осуществляется внутри молекулы, а два оставшихся протона взаимодействуют с атомами кислорода других молекул:

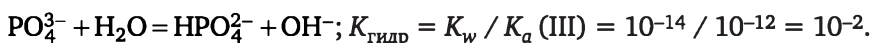


В разбавленных водных растворах фосфорная кислота диссоциирует в основном по первой ступени ($K_a(I) = 8,1 \cdot 10^{-3}$, $K_a(II) = 6 \cdot 10^{-8}$, $K_a(III) = 2 \cdot 10^{-12}$), но при взаимодействии со щелочами образует три ряда солей — одно-, двух- и трехзамещенные фосфаты. Из трехзамещенных фосфатов растворимы только соли щелочных металлов. Гидро- и дигидрофосфаты растворимы лучше. Фосфаты щелочных металлов в растворе сильно гидролизуются:



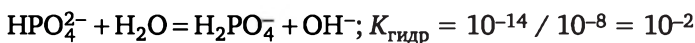
Реально в растворе присутствуют и продукты следующей ступени гидролиза, поэтому строгий расчет концентраций ионов достаточно сложен, но качественная картина может быть получена из предполо-

жения, что в растворе присутствуют только две формы: исходный ион и продукт первой степени его гидролиза:



Полагая, что $[\text{HPO}_4^{2-}] = [\text{OH}^-]$ для раствора с концентрацией соли 1 моль/л находим $[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{гидр}}} = 10^{-1}$ и $\text{pH} = 13$, т. е. это сильнощелочной раствор.

Для гидрофосфата



в одномолярном растворе соли, полагая $[\text{OH}^-] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$, получаем $[\text{OH}^-] = \sqrt{10^{-6}} = 10^{-3}$, т. е. гидролиз протекает значительно хуже, но все же это заметно щелочной раствор.

Поведение в растворе дигидрофосфатов определяется соотношением констант гидролиза иона H_2PO_4^- ($K_{\text{гидр}} = 10^{-14} / 10^{-2} = 10^{-12}$) и его диссоциации ($K_a (\text{II}) = 6 \cdot 10^{-8}$). Поскольку $K_a (\text{II}) \gg K_{\text{гидр}}$, раствор NaH_2PO_4 имеет отчетливо кислую реакцию:



Ион PO_4^{3-} представляет собой правильный тетраэдр. При недостатке воды такие тетраэдрические анионы, соединяясь друг с другом, образуют полимерные структуры — линейные, циклические или сложные сетки. Простейшими примерами являются пирофосфорная (дифосфорная) $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ и метафосфорные $(\text{HPO}_3)_x$ кислоты, которые получаются при нагревании ортофосфорной кислоты:



Метафосфорная кислота и метафосфаты существуют только в форме циклических полимеров, содержащих обычно четыре (реже три) фрагмента HPO_3 . Образование такого цикла можно представить как первую стадию гидратации P_4O_{10} , когда две из шести связей P—O—P разрываются и из них образуются четыре связи P—OH (рис. 23.9):



Пирофосфорная кислота — простейший представитель соединений с линейными полифосфатными ионами.

Фосфаты широко используются прежде всего как фосфорсодержащие минеральные удобрения. Кроме того, они применяются в медицине, стекольной промышленности, при производстве моющих средств. Органические эфиры фосфорной кислоты играют важную роль в процессах жизнедеятельности. Например, гидролиз аденозинфосфатов — органических эфиров фосфорной кислоты — основной источник энергии мышечного

движения. Фосфатные группы входят в состав нуклеиновых кислот, ферментов, витаминов.

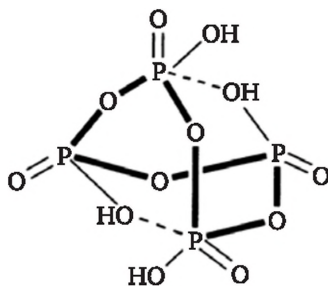
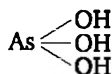


Рис. 23.9. Строение кольца тетрамера метафосфорной кислоты:
пунктиром показаны связи в молекуле P_4O_{10} , разрывающиеся при ее гидратации

Гидроксопроизводные остальных элементов не находят сколь-нибудь существенного практического применения, но их следует упомянуть для характеристики общей картины изменения свойств соединений элементов V группы.

Между мышьяковой и фосфорной кислотами очень много общего. Точно так же существуют формы с различной степенью гидратации As_4O_{10} , многие арсенаты изоморфны соответствующим фосфатам.

Мышьяковистая кислота по строению уже существенно отличается от фосфористой. Это соединение построено как нормальный гидроксид $As(III)$:



$As(OH)_3$ легко получается при растворении As_4O_6 в воде и в свою очередь реагирует как со щелочами, переходя в AsO_2^- или $As(OH)_3^{3-}$, так и с кислотами, образуя гидролизированный катион.

Производные мышьяковой и мышьяковистой кислот находят применение в медицине и сельском хозяйстве.

Гидроксопроизводные сурьмы уже заметно отличаются от соединений фосфора и мышьяка. Гидроксоформы $Sb(V)$ определенно не существует. При окислении сурьмы азотной кислотой образуется гидратированный оксид $Sb_2O_5 \cdot nH_2O$. Хотя он и растворяется в щелочах, но в растворе существуют не оксо-, а гидроксоанионы:

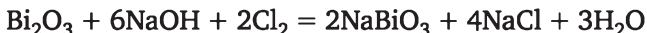


Соединения, включающие действительные оксоанионы сурьмы, могут быть получены при сплавлении Sb_2O_5 со щелочами или оксидами металлов. Во всех таких соединениях КЧ сурьмы равно 6.

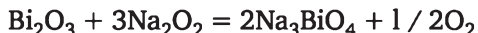
Гидратированный оксид $Sb_2O_3 \cdot nH_2O$ осаждается в виде геля при действии щелочей на некоторые соли сурьмы. При стоянии он теряет

воду, легко растворяется как в кислотах (HCl, H₂SO₄) с образованием солей Sb³⁺, так и в щелочах с образованием гидроксокомплексов типа Na₃[Sb(OH)₆].

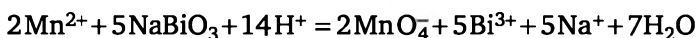
Висмутовая кислота неизвестна и, видимо, не существует даже в растворах. Ее соли — висмутаты — могут быть получены окислением Bi₂O₃ в щелочном растворе сильными окислителями, скажем хлором:



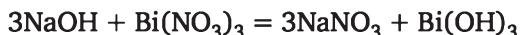
При сплавлении оксида висмута(III) с пероксидом натрия образуется нерастворимый в воде ортовисмутат:



Соединения Bi(V) — очень сильные окислители. В частности, висмутат натрия окисляет ион Mn²⁺ до перманганатного иона в кислой (HNO₃) среде:



Гидроксид висмута(III) легко осаждается при добавлении раствора нитрата висмута к раствору щелочи:



При обратном порядке сливания растворов, т. е. при добавлении щелочи к раствору нитрата, осаждается нерастворимый основной нитрат:



Катион BiO⁺ называется висмутил. С подобными «иловыми» катионами многих металлов мы будем встречаться в дальнейшем. Как и почему они образуются, Вы можете вспомнить, вернувшись к параграфу 17.1.

Таковы в общих чертах кислотно-основные свойства гидроксопроизводных элементов в ряду P — As — Sb — Bi. Характер их изменения вполне оправдан изменением потенциалов ионизации и сродства к электрону.

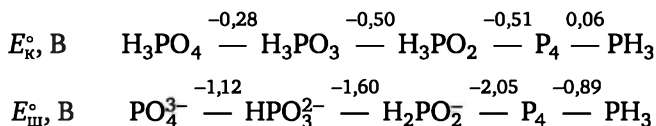
Обратимся теперь к окислительно-восстановительным свойствам соединений элементов V группы в водных растворах.

23.7. Окислительно-восстановительные реакции оксоанионов в водных растворах

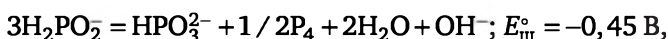
Мы с Вами видели, что в случае оксосоединений азота единственной термодинамически устойчивой формой является свободный азот. Существование всех, да, да, всех соединений азота в водных растворах или просто в присутствии воды обусловлено исключительно кинетиче-

ской заторможенностью процессов превращения соединений в свободный азот.

Для остальных элементов группы картина совершенно иная. Вот два ряда восстановительных потенциалов в системе соединений фосфора в кислой и щелочной стандартных средах:



В отличие от систем азотных соединений, где главенствовали положительные потенциалы, здесь практически все значения $E^\circ < 0$. Далее, по мере уменьшения степени окисления вплоть до свободного фосфора, значения E° уменьшаются, а значит, диспропорционирование низших кислот или их ионов в щелочной среде термодинамически запрещено. Вспомните, если для реакции



$E^\circ < 0$, то реакция разрешена справа налево.

Очень важно, что нормальный ход потенциалов нарушается в случае $E^\circ \text{P}_4 / \text{PH}_3$ и белый фосфор должен диспропорционировать как в кислом так и еще лучше в щелочном растворе:

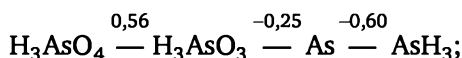


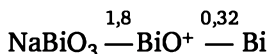
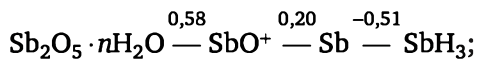
Реально эта реакция легко идет в щелочном растворе при 50—60°C. В горячем растворе образуется K_2HPO_3 . Таким образом, взаимодействие фосфора с раствором щелочи подобно тому, что происходит в аналогичных условиях с галогенами и халькогенами. Очевидно, можно сделать общий вывод: диспропорционирование в щелочном растворе есть характерная черта неметаллических элементов третьего периода.

Поскольку все значения $E^\circ < 0$, фосфорная кислота и ее анионы не должны обладать окислительными свойствами в водных растворах. Напротив, соединения низших степеней окисления фосфора являются сильными восстановителями. Они должны восстанавливать протон в кислой и воду в щелочной среде с выделением водорода. Низшие кислоты фосфора легко окисляются даже такими ионами металлов, как Cu^{2+} , Bi^{3+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , не говоря уже об ионах серебра, золота и других благородных металлов, которые осаждаются из водных растворов соответствующих солей при действии фосфористой и фосфорноватистой кислот или их солей.

Термодинамически в обеих средах устойчивы только соединения P(V).

Сравнение восстановительных потенциалов соединений мышьяка, сурьмы и висмута





показывает, во-первых, что висмутат натрия является очень сильным окислителем, тогда как высшие производные мышьяка и сурьмы — лишь слабые окислители, и, во-вторых, что простые вещества в отличие от фосфора не диспропорционируют в кислых растворах.

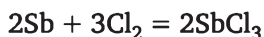
23.8. Галогениды элементов V группы и их производные

Известны в основном три- и пентагалогениды элементов V группы.

Азот дает только два нормальных галогенида — очень устойчивый и инертный NF_3 и взрывчатый NCl_3 . Иодид азота существует, видимо, только в комплексе с NH_3 и в сухом виде взрывается от малейшего прикосновения. Кроме того, известны все четыре соединения ГалN_3 — галогеназиды. Пентагалогенидов азот не образует.

Остальные элементы образуют тригалогениды с каждым из галогенов. Молекулы ЭГал_3 имеют неподеленную электронную пару на атомах Э и в большей или меньшей мере обладают донорными свойствами. Тригалогениды фосфора и мышьяка — соединения молекулярного типа с ковалентными связями, легкоплавкие и легколетучие. Тригалогениды висмута имеют слоистые решетки и приближаются по свойствам к ионным соединениям.

Получают их (кроме PF_3) прямым синтезом, действуя соответствующим галогеном на простые вещества в условиях, когда продукты реакции все время находятся в контакте с избытком элемента



Все тригалогениды легко гидролизуются водой, даже ее парами, содержащимися в воздухе



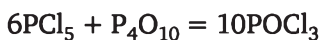
а также окисляются кислородом:



Из пентагалогенидов известны все четыре фторида, а также PCl_5 , PBr_5 и SbCl_5 . Их получают прямым синтезом в избытке галогена.

Пентахлорид сурьмы — молекулярное соединение, тогда как твердые PCl_5 и PBr_5 — координационные системы, имеющие ионное строение $[\text{PCl}_4^+][\text{PCl}_6^-]$ и $[\text{PBr}_4^+]\cdot\text{Br}^-$. Все три соединения при нагревании легко и обратимо диссоциируют, отщепляя молекулу галогена и пере-

ходя в тригалогениды. Избытком воды они полностью гидролизуются. Интересна типичная для многих галогенидов реакция



Оксотрихлорид фосфора(V), известный как хлорокись фосфора, при стандартных условиях представляет собой бесцветную сильно дымящую во влажном воздухе жидкость, которая является хорошим растворителем для многих неорганических и органических хлорпроизводных.

23.9. Соединения элементов V группы с халькогенами

Азот с серой образует интересное по структуре соединение S_4N_4 (рис. 23.10), тогда как остальные элементы образуют нормальные сульфиды $\text{Э}_2\text{S}_3$ и $\text{Э}_2\text{S}_5$. Соединения фосфора по структуре подобны оксидам: P_4S_6 и P_4S_{10} . Остальные сульфиды имеют более сложное строение. Для сульфидов фосфора, сурьмы и особенно мышьяка характерно образование тиокислот и их производных, в частности тιοарсенита и тιοарсената аммония:

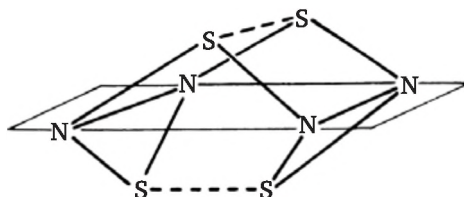
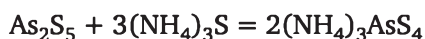
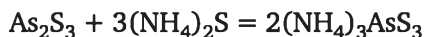


Рис. 23.10. Строение клетки S_4N_4 :

атомы азота расположены в одной плоскости, а слабые связи $\text{S} \cdots \text{S}$, обозначенные пунктиром, взаимно перпендикулярны

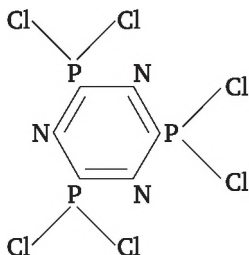
Вообще мышьяк и сурьма, в отличие от фосфора, больше тяготеют к сере, чем к кислороду. Поэтому в земной коре фосфор находится исключительно в виде фосфатов, тогда как мышьяк и сурьма — в виде сульфидов.

Халькогениды мышьяка, сурьмы и висмута, а также их твердые растворы в селене или теллуре имеют специфические полупроводниковые свойства и используются в микроэлектронике.

23.10. Соединения элементов V группы друг с другом

Как и в случае халькогенов, тяжелые элементы образуют между собой твердые растворы. Во многих отношениях интересны соединения, включающие фосфор и азот. Они образуются при сплавлении хло-

рида аммония и пентахлорида фосфора. Некоторые из этих соединений выделены и охарактеризованы. Например, фосфонитрилхлорид $P_3N_3Cl_6$



Известны многочисленные замещенные $(PNX_2)_n$ — как циклические, так и линейные. В молекуле $P_3N_3Cl_6$, видимо, существует, подобно C_6H_6 , система сопряженных π -связей. Линейные полимеры напоминают по свойствам каучук.

Контрольные вопросы

1. Из всех неметаллов (разумеется, не считая благородных газов) азот — единственный элемент, у которого сродство к электрону отрицательно. Объясните этот факт.

2. Атомы элементов V группы имеют пять валентных электронов и, за исключением азота, могут образовать пять ковалентных связей. Почему азот — исключение?

3. При обсуждении свойств фосфора сказано, что молекула P_4 излишне напряжена, так как угол между связями (60°) много меньше нормального угла между чистыми p -орбиталями (90°), и почему-то не рассматривается возможность гибридизации орбиталей. Сделайте это сами: сопоставьте экспериментально определенный угол 60° с углами между связями, которые должны быть в случае различной гибридизации АО фосфора.

4. Все элементы V группы при 2000 К существуют в виде двухатомных молекул, но при стандартных условиях устойчива только молекула N_2 . Почему?

5. Смесь одного объема азота и одного объема водорода, находящаяся под атмосферным давлением, пропускается над катализатором при $400^\circ C$. Оцените парциальное давление NH_3 в образовавшейся смеси газов.

6. В одной пробирке находится Mg_3N_2 , в другой — Mg_3As_2 . В обе пробирки налили соляной кислоты. В какой из них будет выделяться газ? Что изменится, если соляную кислоту заменить азотной?

7. И в молекуле аммиака, и в молекуле арсина на центральном атоме имеется неподеленная электронная пара. Однако донорные свойства этих молекул существенно различны. Почему?

8. Энтальпии образования $\Delta H_{f, 298}^\circ$ нитрата и нитрита аммония равны соответственно -365 и -256 кДж/моль. Хотя эти значения экзотермичны, обе соли термодинамически неустойчивы. Объясните почему.

9. Напишите уравнение реакций образования оксидов азота и покажите, что во всех случаях, кроме NO, ΔS° в этих реакциях отрицательно.

10. Из сопоставления энергий разрыва связей следует, что связь N—O из них самая прочная:

	ΔH° , кДж		ΔH° , кДж
NO = N + O	627	PO = P + O	597
HO = H + O	428	SO = S + O	522

Почему же водород, фосфор, сера горят в кислороде, а азот — нет?

11. Если NO₂ существует как индивидуальное соединение в чистом виде только при температуре выше 140°C, то что мы имеем в виду, когда пишем уравнение реакции, которая идет при пропускании смеси NO₂ с воздухом через воду при комнатной температуре?

12. Если в пробирке расплавить калийную селитру и бросить в расплав кусочек серы, то она возгорается и горит ярким пламенем на поверхности расплава. Запишите уравнения протекающих при этом реакций.

13. Из значений восстановительных потенциалов HNO₂, NO и N₂O следует, что из возможных реакций диспропорционирования азотистой кислоты максимальное значение $\Delta E^\circ = 0,50$ В отвечает процессу диспропорционирования HNO₂ на HNO₃ и N₂ (как рассчитать соответствующие — посмотрите в параграфе 18.3). Почему же все-таки реально процесс идет только до NO, хотя в этом случае $\Delta E^\circ = 0,06$ В?

14. Используя таблицу стандартных восстановительных потенциалов, покажите, что восстановление протона в растворе азотной кислоты менее выгодно, чем восстановление иона NO₃⁻.

15. Почему формулы оксидов фосфора правильнее писать P₄O₆ и P₄O₁₀, а не P₂O₃ и P₂O₅?

16. Что получится при растворении As₄O₆: а) в воде, б) в растворе щелочи, в) в концентрированной соляной кислоте?

17. Если к соляной кислоте, в которой растворено хотя бы очень немного As₄O₈ или другого соединения мышьяка, добавить цинк и выделяющийся газ пропустить через стеклянную трубку, нагреваемую газовой горелкой, то в зоне нагрева на стенках трубки появляется блестящее кольцо металлического мышьяка. Эта процедура, известная как реакция Марша, широко использовалась в судебной медицине для доказательства отравления мышьяком. Объясните происходящие явления и подумайте, что будет наблюдаться при замене As₄O₆ на Sb₄O₆ или P₄O₆?

18. При растворении в воде тригалогенидов фосфора всегда чувствуется запах фосфина. Почему?

19. При нейтрализации фосфорной кислоты КОН можно получить дигидрофосфат калия, гидрофосфат калия и ортофосфат калия. При нейтрализации фосфорной кислоты аммиаком можно получить только кислые соли. Почему?

20. Чем различаются продукты, образующиеся при растворении в щелочи P_4O_{10} или Sb_2O_5 ?

21. Что будет выпадать в осадок при добавлении к раствору сульфата меди: а) фосфата натрия, б) гипофосфита натрия?

22. Висмутат натрия легко окисляет Mn^{5+} до MnO_4 даже в кислой среде. Поскольку сульфат висмута растворим довольно плохо, реакцию ведут обычно в растворе азотной кислоты. Напишите уравнение этой реакции. Можно ли заменить азотную кислоту на соляную, имея в виду, что хлорид и нитрат висмута растворимы примерно одинаково?

23. При стандартных условиях трихлорид мышьяка — жидкость. В три стакана: с водой, концентрированной соляной кислотой и концентрированным раствором щелочи капнули по капле $AsCl_3$. Что будет наблюдаться в каждом стакане? Напишите уравнения протекающих при этом реакций.

24. Пентахлорид фосфора — прекрасный хлорирующий агент, который не только отдает хлор, но и присоединяет кислород, переходя в $POCl_3$. Напишите уравнения реакций хлорирования пентахлоридом фосфора: а) металлического железа, б) диоксида серы, в) оксида алюминия.

Глава 24

ЭЛЕМЕНТЫ IV ГРУППЫ

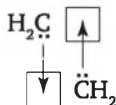
У атомов элементов IV группы в основном состоянии — впервые на нашем пути движения по периодической системе — появляются незанятые (вакантные) атомные орбитали в валентной оболочке. В основном состоянии атомы имеют конфигурацию ns^2np^2 с двумя спаренными s -электронами, двумя неспаренными p -электронами и одной вакантной p -орбиталью. С точки зрения энергетики образования связи для легких элементов ситуация, когда в атоме два неспаренных электрона участвуют в образовании связи, а электронная пара и вакантная орбиталь остаются «незадействованными», исключительно невыгодна. Поэтому необходимо построить такую модель взаимодействий, которая бы показала, как можно использовать при образовании связи все валентные возможности атомов.

Рассмотрим две такие модели.

1. Модель донорно-акцепторного взаимодействия. Образование двух σ -связей при взаимодействии элемента IV группы, скажем углерода, с водородом приводит к частице $:\text{CH}_2$. Полимеризация таких частиц будет сопровождаться увеличением КЧ углерода до четырех с использованием неподеленной пары и вакантной орбитали в донорно-акцепторном взаимодействии:



или



Концевая неподеленная пара и вакантная орбиталь могут реагировать с какими-либо другими группами или участвовать в образовании цикла. В этой модели неподеленная пара остается парой s -электронов, которые равномерно (помните, s -орбиталь обладает сферической симметрией) распределены вокруг атома C, а значит, должны проявлять существенно меньшую тенденцию к образованию связи, чем p -электроны.

Вспомним, почему так активна неподеленная пара аммиака, которая легко взаимодействует с любыми частицами, имеющими вакантную

орбиталь. А потому, что она находится на направленной $5p^3$ -гибридной орбитали. Что может дать гибридизация орбиталей в случае элементов IV группы?

2. Модель гибридизации орбиталей. Образование двух связей, скажем, углерода с водородом сопровождается выделением энергии, которой вполне достаточно для того, чтобы одновременно с образованием этих связей произошла гибридизация орбиталей и переход атома углерода в другое валентное состояние с четырьмя эквивалентными sp^3 -гибридными орбиталями. В таком состоянии углерод образует четыре одинаковые связи, используя при этом все свои валентные и координационные возможности.

Именно с позиции гибридизации, которая позволяет объяснить эффективное использование в связи s -электронов, принято рассматривать химические свойства элементов IV группы.

Переход от углерода к кремнию и более тяжелым элементам сопровождается появлением вакантных d -орбиталей, как это и было в предыдущих группах. До сих пор модель участия d -орбиталей в гибридизации позволяла объяснить, каким образом достигаются высшие, равные номеру группы степени окисления элементов.

В четвертой группе использование d -орбиталей приводит только к увеличению координационного числа, но не изменяет максимальной степени окисления, так как все четыре валентных электрона могут быть использованы в связях и без участия d -орбиталей, за счет sp^3 -гибридизации.

Как и в предыдущих группах, по мере увеличения главного квантового числа валентных электронов увеличиваются металлические свойства элементов. Причем уже углерод в одной из модификаций (графит) обладает металлической проводимостью. Кремний и германий — типичные полупроводники, а олово и свинец — металлы.

Ход по периоду справа налево сопровождается уменьшением заряда ядра, а значит — снижением потенциала ионизации и сродства к электрону. Отсюда уменьшение электроотрицательности и нарастание металлических свойств в ряду, например, Cl—S—P—Si .

Четвертая группа по многим признакам является «срединным хребтом» периодической системы (точнее, элементов главных подгрупп). Так, в химии элементов V—VII групп существенную роль играют соединения, в которых сохраняются неподеленные электронные пары, — это гидриды, галогениды, оксиды. Именно наличие неподеленных пар определяет многие свойства воды и аммиака, фторидов иода и мышьяка, оксидов фосфора и селена и т. д.

В химии элементов I—III групп, как мы увидим далее, существенную роль играют соединения, в которых остаются вакантными p -орбитали валентного уровня. Именно наличие вакантных p -орбиталей определяет многие свойства гидридов, галогенидов, оксидов этих элементов.

Свойства соединений элементов IV группы определяются тем, что в них нет ни реакционноспособных неподделенных пар, ни вакантных *p*-орбиталей.

Особое положение элементов IV группы проявляется и в характере связи в простых веществах. При движении по ряду $F - O - N - C$ увеличивается число электронов, участвующих в образовании связи в молекулах простых веществ: связь $F-F$ имеет кратность 1, связь $O=O$ — 2, связь $N=N$ — 3. В молекуле C_2 , казалось бы, должна реализоваться связь с кратностью 4, но для системы *s*- и *p*-орбиталей это невозможно, поэтому при стандартных условиях углерод существует только в виде твердых тел со сложной структурой. Для других элементов также характерно образование пространственных структур с ковалентными связями.

Вспомните: двухатомные молекулы галогенов, линейные цепочечные молекулы халькогенов, плоскостные структуры элементов V группы и, наконец, наличие четырех электронов должны привести к образованию объемных структур.

В природе элементы IV группы распространены неравномерно — основная масса земной коры образована силикатными породами, в основе которых лежит диоксид кремния. Содержание кремния в литосфере оценивается в 28% (по массе), остальных элементов существенно меньше. Содержание углерода составляет 0,48%, Ge — $1,5 \times 10^{-4}\%$, Sn — $8 \cdot 10^{-3}\%$, Pb — $1,6 \cdot 10^{-3}\%$.

Углерод в земной коре находится в основном: 1) в карбонатных породах, таких как мрамор и известняк ($CaCO_3$), доломит ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$), основные карбонаты меди — малахит, лазурит ($nCuCO_3 \cdot mCu(OH)_2$) и т. д.; 2) в свободном виде — каменный уголь, графит, алмаз; 3) в виде органических веществ — флора, фауна, нефть, газ.

Для кремния известно более 400 минералов. Наиболее часто встречаются различные формы кремнезема ($SiO_2 \cdot nH_2O$), содержание воды в которых колеблется от 0 — кварц, горный хрусталь — до $\approx 14\%$ — опал. Яшма, агат, халцедон, оникс — это все окрашенные примесями разновидности кремнезема.

Германий относится к числу рассеянных элементов. Он распылен в земной коре и практически не образует самостоятельных минералов.

Наоборот, олово в природе склонно к концентрированию и образует заметные скопления минерала касситерита — SnO_2 , который и представляет собой основную оловянную руду. Следует отметить, что природные месторождения олова в значительной степени выработаны и существенную роль начинает играть его вторичная переработка.

Содержание в земной коре тяжелых элементов в целом меньше, чем легких, но свинца заметно больше по сравнению с соседями. Его в ≈ 10 раз больше, чем таллия, и в ≈ 200 раз больше, чем висмута и ртути. Это объясняется тем, что свинец является конечным продуктом превращений всех природных радиоактивных элементов и по мере их распада происходит накопление свинца.

24.1. Получение и физические свойства

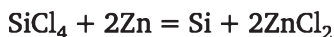
Углерод встречается в природе в самородном состоянии в виде каменного угля, графита и алмаза. В этих формах он добывается и используется. Значительная часть потребляемого в промышленности углерода получается искусственно в виде сажи при неполном сгорании углеводородов:



Сажа используется в основном как наполнитель в резинотехнической промышленности.

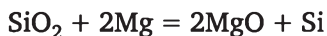
Основная масса добываемого каменного угля используется как топливо и как восстановитель в металлургии.

Кремний получают восстановлением SiO_2 углеродом. Полученный технический продукт хлорируют, и хлорид, жидкий при обычных условиях, тщательно очищают от примесей ректификацией, а затем восстанавливают кремний при высоких температурах:



Для получения особо чистого кремния его подвергают зонной плавке.

В лабораторных условиях небольшие количества кремния можно получить, восстанавливая его диоксид магнием:



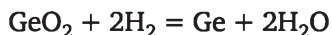
Продукты реакции обрабатывают соляной кислотой, которая растворяет MgO , в результате остается коричневый осадок аморфного кремния.

Чистый кремний — кристаллическое вещество с металлическим блеском, имеющим отчетливый фиолетовый оттенок. При обычных условиях кремний без химического взаимодействия не растворяется ни в одном из растворителей.

Применяется кремний в металлургии для получения специальных сплавов. Так, добавка кремния к чугунам увеличивает его кислотостойкость. В последние десятилетия главное применение кремний находит в электронной технике как один из важнейших полупроводниковых материалов. В частности, пока только кремний идет на изготовление «солнечных батарей», непосредственно трансформирующих излучение солнца в электроэнергию.

Основным источником германия служат побочные продукты различных производств: зола некоторых углей, а также отходы коксохимических заводов и переработки полиметаллических руд. Содержание германия в этих источниках составляет 0,001—0,1%. Получаемый

из них различными путями концентрат (5—10% Ge) хлорируют, выделяют GeCl_4 , очищают его, подвергают гидролизу и полученный диоксид восстанавливают водородом:



Особо чистый германий для полупроводниковой промышленности получают зонной плавкой.

В свободном состоянии германий — серебристо-белое хрупкое вещество с металлическим блеском. Подобно кремнию германий не растворяется без химического взаимодействия ни в одном из растворителей и при обычных условиях устойчив к действию растворов кислот и щелочей.

Развитие промышленных методов получения германия и его применения обусловлено исключительными полупроводниковыми свойствами, делающими этот элемент наряду с кремнием одним из основных материалов полупроводниковой электроники.

Олово и свинец восстанавливают из их оксидов углем. По свойствам это типичные легкоплавкие металлы. Основное применение они находят в различных сплавах. Значительная часть олова используется в качестве покрытия листового железа, применяемого в консервной промышленности (белая жечь). Свинец используется для изготовления кислотных аккумуляторов и незаменим как материал для защиты от радиоактивного излучения.

Основные физико-химические свойства элементов IV группы приведены в табл. 24.1.

Таблица 24.1

Физико-химические свойства элементов IV группы

Величина*	C	Si	Ge	Sn	Pb
Энергия ионизации атомов I_1 , эВ (кДж/моль)	11,3 (1090)	8,2 (790)	7,9 (762)	7,3 (705)	7,4 (715)
Сродство атомов к электрону, эВ (кДж/моль)	1,3 (123)	1,8 (174)	1,7 (164)	1,1 (106)	1,0 (96)
Электроотрицательность	2,5	1,8	2,0	1,7	1,6
Орбитальный радиус атома, нм	0,062	0,107	0,109	0,124	0,122
Энтальпия атомизации, кДж/моль	717	452	377	302	195
Температура плавления, °C	≈ 4500**	1415	937	232	327
Температура кипения, °C	3700***	3249	2847	2623	1745

* Стандартное состояние — кристаллы.

** Под давлением.

*** Температура возгонки.

24.2. Химические свойства

Как мы уже говорили при обсуждении строения электронных оболочек атомов элементов предыдущих групп, увеличение главного квантового числа s - и p -валентных электронов приводит к тому, что s -электронная пара становится все более инертной и поэтому тяжелые элементы шестого периода лишь с большим трудом переходят в высшие состояния окисления. Эта же тенденция имеет место и в IV группе.

Углерод. Число и разнообразие соединений углерода столь велико, что раздел химии, их изучающий, разумно было выделить в самостоятельную область — органическую химию. Действительно, число органических соединений, синтезированных к концу 1980-х гг., приблизилось к 3,5 млн, в то время как число соединений, не содержащих углеродных цепей (неорганических веществ), — к 120 тыс.

Важнейшие простые вещества углерода — это алмаз и графит. Структура алмаза — это предельный случай молекулярных структур в ряду молекул элементов второго периода $F - C$ с увеличивающейся кратностью связи. Четыре ковалентные связи атома углерода не могут быть сосредоточены в пространстве между двумя атомами, а значит, любая двухатомная молекула будет энергетически менее устойчива, чем полимерная структура. В алмазе каждый атом углерода находится в состоянии sp^3 -гибридизации и образует четыре равноценные связи с другими атомами (см. рис. 7.8). Кристалл прозрачен в видимой области, характеризуется высоким коэффициентом преломления, имеет самую большую твердость из всех известных веществ, химически инертен. Все эти качества делают алмаз уникальным веществом, незаменимым абразивным материалом. Прозрачные кристаллы алмаза имеют высокую ценность как материал для ювелирных изделий. Специальным образом ограненные они называются бриллиантами и отличаются удивительной красотой и изумительной игрой света на гранях (рис. 24.1).

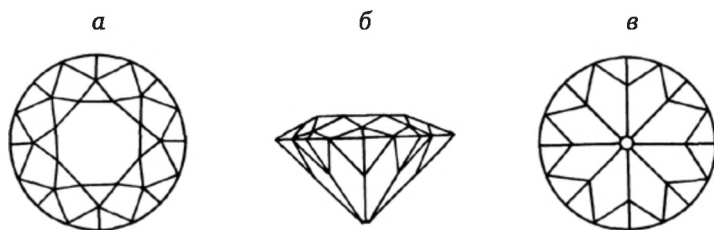


Рис. 24.1. Бриллиантовая огранка алмазов:

вид сверху (а), сбоку (б) и снизу (в). Углы между гранями подбираются так, чтобы луч света, войдя внутрь кристалла через одну из верхних боковых граней, претерпел полное внутреннее отражение на нижних боковых гранях и вышел наружу через противоположную верхнюю боковую грань, которая выполняет роль призмы и разлагает луч в спектр

Графит — вторая кристаллическая форма углерода, в которой атомы находятся в состоянии sp^2 -гибридизации, имеет слоистую структуру. sp^2 -гибридные орбитали направлены к вершинам треугольника, поэтому в графите каждый атом углерода связан с тремя соседними, образуя плоскую сетку, и, кроме того, имеет один неспаренный электрон на негибридизованной p -орбитали, перпендикулярной к плоскости сетки. Эти электроны образуют общую систему π -связей, которая представляет собой наполовину заполненную зону проводимости. Связь между сетками-слоями в графите осуществляется в основном за счет относительно слабых межмолекулярных сил (рис. 24.2). Все это определяет свойства графита: он мягок, легко расслаивается, имеет серый цвет и металлический блеск, электропроводен и химически более активен, чем алмаз.

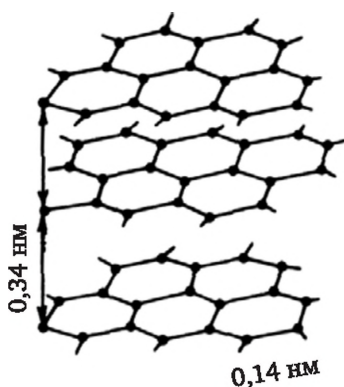


Рис. 24.2. Структура кристалла графита:

в плоскости атомы образуют правильные шестиугольники со стороной 0,14 нм.
Расстояние между слоями в 2,5 раза больше — 0,34 нм

Еще две аллотропные модификации углерода получены искусственно. Это, во-первых, карбин, построенный из линейных молекул, в которых атомы углерода находятся в состоянии sp -гибридизации и образуют две σ - и две π -связи: $—C\equiv C—$ или $=C=C=C=$, и, во-вторых, фуллерены, состоящие из «сферических» молекул, содержащих чаще всего 60 или 70 атомов углерода, соединенных многоцентровыми связями (см. параграф 25.2).

Фазовая диаграмма углерода в координатах $P—T$ приведена на рис. 24.3. Как видно, при стандартных условиях термодинамически устойчивой фазой является графит. Энтальпия перехода алмаз — графит составляет всего $-1,8$ кДж, а энергии связи между атомами углерода и в алмазе, и в графите достаточно велики. Это приводит к высокой энергии активации перехода между разными формами углерода, и он может совершаться с заметной скоростью только при высоких температурах. Именно поэтому на диаграмме столь велики области существования метастабильных фаз.

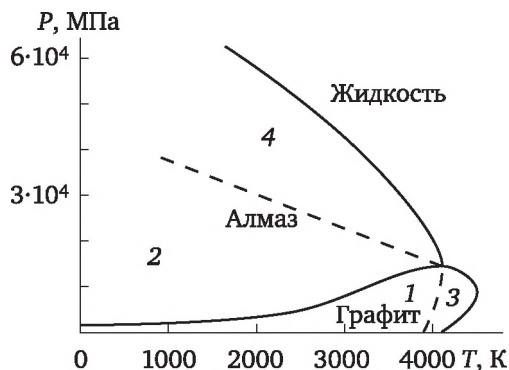


Рис. 24.3. Фазовая диаграмма углерода:

показаны области существования: 1 — графит и метастабильный алмаз;

2 — алмаз и метастабильный графит; 3 — графит; 4 — алмаз

Сажа, древесный уголь и другие угли, получаемые из органического и неорганического сырья, представляют собой мелкокристаллический графит, так что обычно термином «углерод» обозначают именно графит той или иной степени дисперсности.

При стандартных условиях углерод весьма инертен. Он не реагирует с кислородом, водородом, галогенами. На него не действуют растворы кислот и щелочей, но он взаимодействует с сильными окислителями. При нагревании углерод сгорает в кислороде или на воздухе с образованием CO_2 . С другими неметаллами, кроме фтора и серы, углерод непосредственно практически не реагирует. Взаимодействие с металлами возможно только при высоких температурах (1000—2000°C), а с водородом — при высоких давлениях (≈ 10 МПа). Низкая реакционная способность углерода позволяет использовать графит как материал для тиглей, электродов и т. д. Благодаря малой атомной массе он применяется в качестве замедлителя нейтронов в ядерных реакторах.

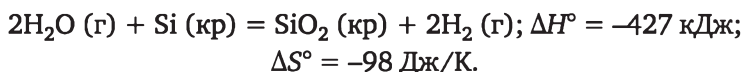
Кремний. Сопоставляя характер связи в простых веществах кислорода и серы, азота и фосфора, мы приходим к заключению, что для элементов 2-го периода форма существования простых веществ определяется прочностью π_{p-p} -связей и кратность связи в них повышена, тогда как для элементов 3-го периода преимущественно существуют σ -связи и кратность связи в простых веществах приближается к 1. Для углерода фазы с развитыми π -связями — это карбин и графит, а фаза с σ -связями — алмаз. Для кремния невыгодны π -связи, и алмазоподобная структура должна быть более устойчива, чем любая другая. Действительно, кремний существует только в одной модификации: его кубические кристаллы построены по типу алмаза: как говорят, кремний кристаллизуется в алмазной решетке. В отличие от алмаза кристалл кремния непрозрачен и имеет отчетливый металлический блеск, что связано с уменьшением ширины запрещенной зоны между $3p$ - и $3d$ -орбиталями по сравнению с $2p$ - и $3d$ -орбиталями углерода. Хотя в атоме кремния имеются вакантные $3d$ -орбитали и его КЧ может быть

равно 6, тетраэдрическое окружение и $KЧ = 4$ более характерно для кремния, особенно в соединениях с кислородом. В силу этого кристаллический кремний, где его $KЧ = 4$, уже валентно и координационно насыщен и поэтому сравнительно инертен. При стандартных условиях он реагирует только с фтором. Взаимодействие с другими элементами, в том числе с кислородом и галогенами, протекает только при нагревании до 500—600°C.

Образование оксида SiO_2 сопровождается большим выделением энергии:



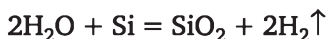
поэтому кремний при высоких температурах проявляет сильные восстановительные свойства. Например,



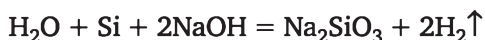
Разделив ΔH° на ΔS° , мы видим, что константа этого равновесия равна 1 при температуре выше 4000 К, когда, конечно, и Si, и SiO_2 будут газообразны. В реальных условиях ниже $\approx 1000^\circ\text{C}$ равновесие сильно смещено вправо, а значит, кремний по отношению к оксидам — гораздо более сильный восстановитель, чем водород.

С водными растворами обычных кислот кремний не реагирует, а кислоты-окислители пассивируют его, поскольку образующийся на поверхности SiO_2 не растворяется в кислотах. Наоборот, в щелочах диоксид растворим, и в присутствии ионов гидроксида кремний легко реагирует с водой, даже если pH раствора равен всего 8—9.

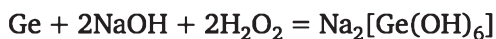
В этих условиях реакция идет фактически с образованием SiO_2 , а ионы OH^- играют роль катализатора, препятствующего образованию плотной пленки на поверхности,



В более концентрированных щелочах при $pH = 11\text{—}14$ происходит растворение SiO_2 и реакция идет иначе:



Германий по свойствам похож на кремний. Единственная форма его простого вещества имеет кубическую алмазоподобную структуру с заметной делокализацией электронов по кристаллу, что делает германий типичным полупроводником. При стандартных условиях германий несколько более инертен, чем кремний: ни кислоты, ни щелочи не действуют на него. Даже с концентрированными щелочами он реагирует лишь в присутствии сильных окислителей, образуя гидроксокомплексы:



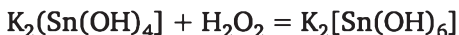
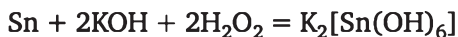
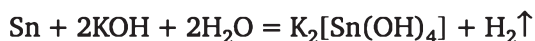
В отличие от кремния германий способен при нагревании растворяться в концентрированных кислотах-окислителях с образованием катионных форм, например,



Подобно олову германий дает соединения, в которых он находится в степени окисления +2, такие, как оксид GeO , хлорид GeCl_2 и некоторые другие.

Олово. Если у углерода существование нескольких полиморфных модификаций определяется возможностью различных типов гибридизации орбиталей, то у олова появляется возможность делокализации электронов с образованием металлической связи. При низких температурах устойчиво α -олово (серое олово), имеющее алмазную решетку. Выше $13,2^\circ\text{C}$ устойчиво β -олово (белое олово) с тетрагональной кристаллической решеткой. Хотя температура перехода $\beta\text{-Sn} \rightarrow \alpha\text{-Sn}$ достаточно высока ($13,2^\circ\text{C}$), реально он совершается только ниже -30°C . Переход сопровождается существенным уменьшением плотности: $d_{\beta\text{-Sn}} = 7,31$; $d_{\alpha\text{-Sn}} = 5,75 \text{ г/см}^3$, поэтому металл рассыпается в порошок и форма металлического изделия безвозвратно теряется.

Для олова уже примерно в равной мере характерны соединения, в которых оно находится в степенях окисления +2 и +4. В химическом отношении олово ведет себя как малоактивный амфотерный металл. На холоду оно реагирует с галогенами, но не окисляется кислородом. Олово медленно растворяется в разбавленных кислотах с образованием солей Sn^{2+} и выделением водорода. Концентрированные серная и азотная кислоты окисляют олово до SnO_2 . При нагревании олово растворяется в щелочах с образованием станинитов — гидроксокомплексов Sn(II) , которые в присутствии окислителей переходят в соединения Sn(IV) :

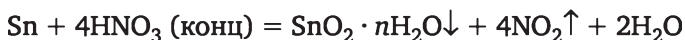
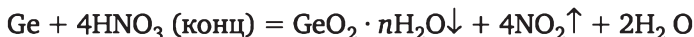
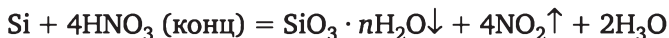
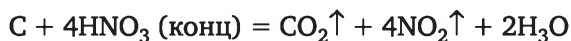


С большинством металлов олово образует сплавы, в некоторых случаях с низкими температурами плавления. К числу последних относятся припой состава, % (по массе): олово 40—70, свинец 60—30.

Свинец представляет собой типичный металл с плотной кубической упаковкой частиц в структуре, где его КЧ = 12, т. е. ни о каких четырех ковалентных связях здесь уже не может быть и речи.

Как и для других элементов 6-го периода, для свинца характерна низшая степень окисления +2. Большинство солей Pb^{2+} , в частности PbCl_2 и PbSO_4 , малорастворимо, поэтому свинец плохо растворяется в HCl и H_2SO_4 и при стандартных условиях взаимодействует только с азотной кислотой.

В заключение обзора химических свойств этих элементов рассмотрим их реакции с азотной кислотой как пример последовательного изменения кислотно-основных свойств элементов и их оксидов в группе:



Углерод, кремний и германий окисляются только достаточно концентрированной горячей кислотой. В таких условиях олово также окисляется до SnO_2 , но при реакции с холодной разбавленной HNO_3 олово ведет себя как металл и дает катион Sn^{2+} . Свинец при любых условиях реагирует с образованием нитрата свинца (II).

24.3. Соединения с водородом

В ряду $\text{F} - \text{O} - \text{N} - \text{C}$ уменьшение заряда ядра и электроотрицательности должно сопровождаться некоторым уменьшением энергии связи этих элементов с водородом. В то же время при движении по этому ряду уменьшается число неподеленных пар, остающихся в гидридах, что должно сопровождаться уменьшением межэлектронного отталкивания, а значит, упрочнением связи. Обе эти тенденции приводят к тому, что в ряду $\text{HF}-\text{CH}_4$ энергия связи $\text{N}-\text{H}$ в аммиаке оказывается минимальной:

	HF	H_2O	NH_3	CH_4
$E_{\text{ср}}, \text{кДж/моль}$	565	460	389	410

Отсутствие неподеленных пар в молекуле CH_4 приводит к заметному упрочнению связи.

При движении по IV группе сверху вниз увеличение размеров орбиталей приводит, как и во всех предыдущих группах, к уменьшению прочности связи с водородом, и, начиная с кремния, гидриды ЭH_4 становятся термодинамически неустойчивы.

Отсутствие неподеленных пар в молекулах ЭH_4 делает гидриды гораздо менее реакционноспособными по сравнению с соединениями VII—V групп. Высокая симметрия sp^3 -гибридных орбиталей приводит к тому, что гидриды элементов IV группы имеют правильное тетраэдри-

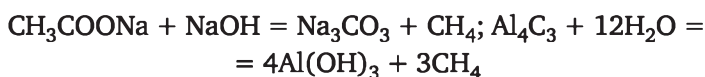
ческое строение, дипольный момент у молекул отсутствует, и поэтому межмолекулярные силы слабы. Отсутствие водородных связей в жидком CH_4 сразу же меняет его физические свойства по сравнению с аммиаком и водой. Вот как меняются температуры кипения гидридов, °C:

CH_4	NH_3	H_2O	SiH_4	PH_3	H_2S
-161	-35	+100	-112	-87	-60

При обычных условиях метан, силан, а также герман, станнан и плумбан — газы. Все они плохо растворимы в воде. Наибольшее практическое применение находит метан.

Метан в больших количествах содержится в природе в пустотах земной коры, в растворенном виде в нефти, выделяется как продукт разложения органических веществ в отсутствие кислорода анаэробными бактериями (болотный газ). Его добывают десятками миллионов кубометров как сырье для органического синтеза и как топливо. Помимо природного метана промышленность использует синтетический, получаемый прямым синтезом по каталитической реакции в присутствии железа или никеля.

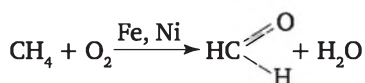
В лабораторных условиях метан получают при взаимодействии ацетата натрия со щелочью при нагревании или при гидролизе некоторых карбидов — соединений углерода с металлами:



Химические свойства метана определяются прежде всего координационной насыщенностью его молекулы, которая не способна к реакциям присоединения. Именно поэтому при стандартных условиях метан не реагирует с водой, растворами кислот и щелочей, кислородом и другими окислителями. С галогенами реакция идет только на свету.

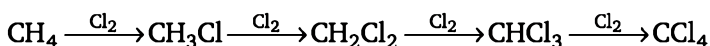
Использование метана в так называемом большом органическом синтезе связано в основном с тремя превращениями.

1. Каталитическое неполное окисление



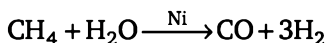
с образованием формальдегида, который идет затем на получение полимерных материалов, красителей, лекарственных веществ и т. д.

2. Каталитическое хлорирование:



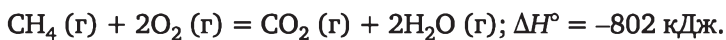
Получаемые хлорпроизводные широко используются как растворители и при синтезе более сложных продуктов.

3. Высокотемпературная каталитическая реакция с водяным паром — конверсия метана:



Этот процесс — основной способ получения водорода для синтеза аммиака и реакций гидрирования в промышленности.

Применение метана в качестве топлива обусловлено большим экзотермическим эффектом его полного окисления:

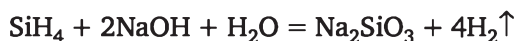


По удельной теплотворной способности (50 МДж/кг) метан уступает лишь водороду (120 МДж/кг). Смеси метана с воздухом, объемная доля CH_4 в которых составляет от 5 до 15%, взрывчаты, и эти взрывы, особенно в угольных шахтах, являются причинами многочисленных человеческих жертв.

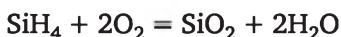
Метан — первый член громадного ряда соединений углерода с водородом, о которых мы поговорим в параграфе 24.9.

Из остальных гидридов в практике используются силан и герман как промежуточные вещества при получении кремниевых и германиевых пленок на различных подложках в полупроводниковой технологии.

В отличие от метана SiH_4 уже на холоду реагирует со щелочами:



Силан легко окисляется кислородом и часто самовоспламеняется при контакте с воздухом:



Подобно углероду кремний образует кремневодороды, включающие связи Si—Si ряда: $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$, где $n < 6$. Все они чрезвычайно химически активны: реагируют с растворами щелочей, самовозгораются на воздухе, со взрывом реагируют с галогенами.

24.4. Оксиды элементов IV группы

Элементы IV группы образуют два ряда оксидов, в которых их степени окисления равны +2 и +4. Одинаковые по форме оксиды типа ЭО или ЭO_2 резко различаются по свойствам в соответствии с изменяющейся природой элемента.

В диоксиде CO_2 углерод имеет КЧ = 2. Это линейная молекула с ковалентными кратными связями $\text{O}=\text{C}=\text{O}$. Как и в случае оксидов азота, прочность π_{p-p} -связей велика и CO_2 не склонен к полимеризации.

В диоксидах кремния и германия также существуют прочные ковалентные связи Э—O , но в этом случае σ -связи прочнее, чем π -связи,

и реализуются координационные структуры, в которых Si и Ge имеют КЧ = 4, т. е. находятся в окружении четырех атомов кислорода, причем все атомы кислорода — мостиковые (см. рис. 7.18). Такая система связей обеспечивает высокую твердость и тугоплавкость SiO_2 и GeO_2 .

Диоксиды олова и свинца кристаллизуются по типу «структуры рутила» — в этой кристаллической решетке атомы металлов находятся уже в октаэдрическом окружении из атомов кислорода, а поскольку ковалентные связи могут обеспечить только КЧ = 4, такое окружение говорит о значительном вкладе ионной составляющей в общую энергию связи в кристаллах SnO_2 и PbO_2 .

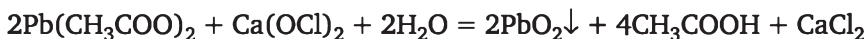
Диоксиды углерода и кремния обладают исключительно кислотными свойствами, GeO_2 и SnO_2 амфотерны с преобладанием у GeO_2 кислотных, а у SnO_2 основных свойств. Диоксид свинца почти не проявляет кислотных свойств.

Как и любые высшие оксиды, диоксиды являются окислителями. Эти свойства практически отсутствуют при стандартных условиях у CO_2 и SiO_2 , которые могут быть восстановлены только при высоких температурах и сильными восстановителями, тогда как PbO_2 — уже сильный окислитель. Например, даже на холоду сероводород вспыхивает при контакте с PbO_2 :



Диоксиды германия и олова — слабые окислители.

В промышленности диоксид свинца готовят, окисляя ацетат свинца, или электролитически, или действуя хлорной известью:



Остальные диоксиды получают окислением простых веществ кислородом или дегидратацией гидратов, осаждаемых из водных растворов.

Диоксид углерода (углекислый газ) получается как продукт сгорания или окисления избытком кислорода практически всех углеродсодержащих веществ, а также при термическом разложении карбонатов, в частности широко распространенного известняка:



Диоксид углерода используется в самых разнообразных химических производствах, в пищевой промышленности для «газирования» напитков или как хладагент. Дело в том, что плавление CO_2 происходит при давлении ≈ 505 кПа, поэтому при обычном атмосферном давлении диоксид углерода не может расплавиться и сублимирует, т. е. переходит в пар прямо из твердого состояния. Твердую углекислоту (сухой лед) используют для поддержания низких температур (-78°C) в небольших объемах.

Диоксид кремния (кварц) находит еще более широкое применение, чем CO_2 . Пожалуй, после воды этот оксид наиболее широко используется

на всех этапах развития человеческой цивилизации — от кремневого ножа до специальных стекол для космической оптики. Колоссальные количества SiO_2 различной степени чистоты потребляются в строительстве, в производстве стекла, фарфора, керамики, в металлургии, где он способствует образованию шлаков. Чистый SiO_2 используется в химической промышленности для изготовления кварцевой аппаратуры, посуды и т. д.

Диоксид кремния плавится при 1713°C , переходя в вязкую жидкость, в которой сохраняется основной каркас ковалентных связей (см. рис. 7.18). Обратный переход в правильный кристалл происходит очень медленно из-за большой вязкости структурированной жидкости. Поэтому при охлаждении расплавленного кварца он переходит в состояние стекла. Кварцевое стекло обладает рядом ценных свойств: оно прозрачно для ультрафиолетовых лучей, тугоплавко — температура размягчения около 1200°C ; химически стойко — только фтор, плавиковая кислота и концентрированные щелочи действуют на него; коэффициент термического расширения его очень мал — нагретые до $600\text{—}700^\circ\text{C}$ изделия из кварцевого стекла можно безбоязненно опускать в холодную воду — они не растрескиваются. Добавки диоксида титана позволяют получать стекла с точно нулевым коэффициентом термического расширения, из которых делают оптику для космических аппаратов.

Моноксиды ЭО, пожалуй, даже более разнообразны по свойствам, чем диоксиды.

Моноксид углерода (угарный газ) состоит из молекул CO , изоэлектронных молекулам N_2 . Подобно азоту моноксид углерода — низкокипящее вещество, газообразное и достаточно инертное при стандартных условиях.

При обсуждении электронного строения молекулы CO надо учесть, что, в отличие от молекулы N_2 , в молекуле монооксида углерода исходные АО углерода и кислорода имеют, естественно, различную энергию. Схема МО для молекулы CO показана на рис. 4.15. Как видно, в монооксиде углерода реализуется тройная связь, и это самая прочная из всех двухатомных молекул, $E_{\text{св}} = 1072 \text{ кДж/моль}$.

Существенным отличием CO от N_2 является наличие двух локализованных неподеленных пар, одна из которых находится на самой низкой по энергии МО и фактически локализована на атоме кислорода, а вторая находится на самой высокой по энергии МО и локализована на атоме углерода. Наличие этой высокоэнергетической пары в значительной степени и определяет различия в химических свойствах молекул N_2 и CO .

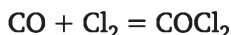
Моноксид кремния подобно монооксидам фосфора и серы существует только в газовой фазе при высоких температурах, тогда как твердый GeO уже может быть получен при дегидратации в инертной атмосфере $\text{Ge}(\text{OH})_2$, осажденного из водного раствора.

Моноксиды олова и свинца — твердые вещества, образующие слоистые координационные решетки, в которых КЧ этих элементов больше 4.

Кислотные свойства моноксидов ослабевают, а основные возрастают при движении от СО к PbO. Моноксид углерода, правда под давлением и при нагревании, реагирует с NaOH. Свежеприготовленный GeO реагирует как с NaOH, так и с HCl, переходя в первом случае в анионную, во втором — в катионную форму. SnO — типично амфотерный оксид, а PbO практически основной, кроме кислот он растворяется только в концентрированных растворах щелочей с образованием гидроксокомплексов.

Окислительные свойства не характерны для моноксидов, хотя все они могут быть восстановлены до простых веществ.

Восстановительные свойства моноксидов выражены более отчетливо. Они уменьшаются в ряду СО — PbO, но из-за большой прочности связи в СО реакции с ним имеют высокие энергии активации и практически заторможены при комнатной температуре. Правда, на свету моноксид углерода реагирует с хлором, образуя фосген:



При стандартных условиях его можно окислить кислородом на гетерогенных катализаторах (MnO₂ с добавками), а из индивидуальных окислителей СО количественно окисляется оксидом иода I₂O₅ (см. параграф 21.4).

При нагревании химическая активность моноксида углерода возрастает. Он легко восстанавливает многие оксиды, в частности оксиды железа. СО горит в кислороде и образует с ним взрывчатые смеси, но воспламенение происходит только при 700°C. Теплоту сгорания СО довольно велика ($\Delta H_{298}^\circ = -283$ кДж/моль) и превышает теплоту сгорания водорода (-242 кДж/моль). В соответствии с законом Авогадро это означает, что в расчете на единицу объема (но не массы!) теплотворная способность СО даже несколько больше, чем H₂. Именно поэтому моноксид углерода широко используется как газообразное топливо.

Близость энтальпий сгорания СО и H₂ свидетельствует об их конкурентоспособности как восстановителей. Эта конкуренция количественно отражается в характеристиках равновесия в системе СО — H₂ — СО₂ — H₂O. Посмотрите, пожалуйста, параграф 21.3 — там мы подобным образом сравнивали окислительные свойства кислорода и хлора.

Возьмем разность двух реакций окисления

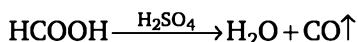
$\text{CO (г)} + 1/2 \text{O}_2 \text{ (г)} = \text{CO}_2 \text{ (г)}$	$\Delta H_{298}^\circ = -283 \text{ кДж/моль}$
$\text{H}_2 \text{ (г)} + 1/2 \text{O}_2 \text{ (г)} = \text{H}_2\text{O (г)}$	$\Delta H_{298}^\circ = -242 \text{ кДж/моль}$
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O (г)} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$	$\Delta H_{298}^\circ = -41 \text{ кДж/моль}$

Результирующая реакция, называемая конверсией СО, идет без изменения числа молей газа, а значит, ΔS° ее невелико. По таблицам

находим $\Delta S^\circ = -42$ Дж/К. Из этих данных очевидно, что $\Delta G^\circ = 0$ при 1000 К ($\approx 830^\circ\text{C}$).

Выше этой температуры равновесие сдвинуто влево, при низких температурах — вправо. Пропуская смесь $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ над железохромовым катализатором при 450—500°C, получают водород.

В лабораторных условиях чистый монооксид углерода получают при дегидратации муравьиной кислоты. С этой целью ее приливают небольшими порциями к концентрированной теплой серной кислоте:



Монооксиды кремния и германия не находят какого-либо применения, а монооксиды олова и свинца, получаемые при термической дегидратации гидроксидов, осаждаемых из водных растворов, используются при производстве красок, эмалей, в стекловарении, при изготовлении хрусталя.

Из других соединений с кислородом, кроме ЭО и ЭО₂, для элементов IV группы известен только смешанный оксид свинца(II) и (IV) Pb_3O_4 , называемый обычно «свинцовый сурик». Он легко получается при окислении PbO кислородом при $\approx 500^\circ\text{C}$ в виде яркого красно-оранжевого порошка:



Сурик применяется как чрезвычайно стойкий к атмосферным воздействиям краситель, в частности для окраски подводной части судов.

В заключение рассмотрим еще одно крайне важное превращение в системе оксидов. Мы уже неоднократно говорили о том, что между данной парой атомов кратные связи всегда более прочны, чем одинарные, но система одинарных σ -связей в твердом теле или полимерной молекуле может оказаться прочнее, чем совокупность кратных связей в изолированных молекулах. Вспомните, молекулы с кратными связями S_2 , Se_2 , P_2 , существуют только при высоких температурах, т. е. в очень жестких условиях, при которых твердые тела с системой одинарных σ -связей оказываются неустойчивыми. Разумеется, существенную роль играет и увеличение энтропии при образовании газообразных двухатомных молекул из твердых тел.

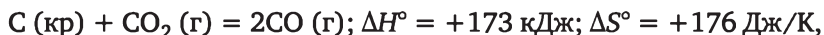
Конкуренция кратных и одинарных связей может проявляться не только в процессах диссоциации, но и в процессах диспропорционирования. Например, в системе углерод — кислород при избытке кислорода основное равновесие, определяющее поведение системы при высоких температурах, — это равновесие диссоциации CO_2



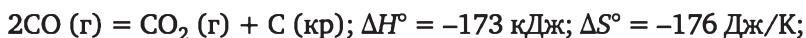
для которого $\Delta G^\circ = 0$ при $T = 3300$ К. Таким образом, хотя молекула CO_2 с двумя двойными связями устойчива до очень высоких температур,

но молекула СО с тройной связью еще более устойчива по отношению к диссоциации, так как она существует при температуре выше 3300 К.

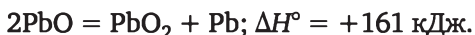
Если же в системе углерод — кислород присутствует избыток углерода, то конкуренция «за кислород» будет отражаться равновесием



для которого $\Delta G^\circ = 0$ при $\approx 1000 \text{ К}$. Это равновесие очень хорошо отражает возникающую в природе дилемму: что выгоднее — сохранить очень прочную систему σ -связей в твердом углероде, но проиграть в энтропии или проиграть в суммарной энергии связи при переходе к кратным связям в СО, но зато сильно увеличить энтропию системы. Разумеется, подобного рода конкуренция возможна только для соединений легких элементов, когда энергии σ - и π -связей соизмеримы. По мере увеличения главного квантового числа π -связи становятся неконкурентоспособны, и при любых условиях устойчивой оказывается система с минимальной кратностью связи. Это очевидно из сравнения характеристик реакций диспропорционирования монооксидов элементов IV группы:



Как видно из этих данных, ни СО, ни SiO не должны существовать при стандартных условиях. Монооксид углерода существует только потому, что реакция его распада ниже 800°C заторможена, тогда как в случае SiO из-за меньшей энергии связи и наличия вакантных 3d-орбиталей кинетические ограничения реакции диспропорционирования сняты, и монооксид кремния существует только при высоких ($\geq 1000^\circ\text{C}$) температурах. Для остальных элементов все оксиды при стандартных условиях — твердые, и разумнее рассматривать полностью твердофазные превращения:



Видно, что монооксиды германия и олова подобно СО существуют в заторможенном состоянии, но энергии переходов близки к нулю, а PbO термодинамически вполне устойчив.

Из рассмотрения равновесия диспропорционирования монооксида углерода становится понятно, почему при высоких температурах идет процесс взаимодействия CO_2 с углеродом и что таким путем можно получить чистый СО. Равновесие твердого углерода со своими газобразными оксидами является характерным примером одного любопытного класса химических реакций.

Представим себе следующий опыт, схема проведения которого показана на рис. 24.4. Кварцевая трубка расположена в печи с двумя зонами нагрева. В левой части трубки в зоне 1 помещен чистый углерод, и температура зоны установлена равной 1000°C , правая зона пустая, и температура в ней равна 800°C . Через трубку пропускается ток CO_2 с такой скоростью, чтобы в обеих зонах успевало устанавливаться равновесие. Как уже говорилось, равновесие



при высокой температуре сдвинуто вправо, а при низкой — влево. Точные экспериментальные данные показывают, что при 1000°C и атмосферном давлении в равновесной смеси объемная доля CO составляет 99,3%, а при 800°C — только 94%. Допустим, что через систему пропущен объем газа, равный молярному объему (22,4 л при н.у.). Тогда в зоне 1 в этом объеме будет содержаться 0,993 моль CO , а в зоне 2 должно остаться только 0,940 моль. Значит, 0,053 моль CO в зоне 2 разложится, и при этом образуется 0,0265 моль $\approx 0,3$ г чистого твердого углерода, который должен отложиться на стенках трубки. Таким образом, в условиях опыта происходит перенос углерода через газовую фазу в форме оксидов из зоны 1 в зону 2, хотя в этих условиях сам углерод абсолютно нелетуч.

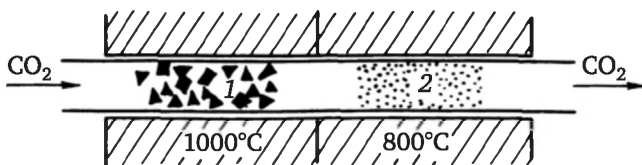


Рис. 24.4. Схема установки для транспорта углерода через газовую фазу в токе CO_2

Подобный перенос можно осуществить не только в токе газа, но и просто в запаянной ампуле, в которой перенос вещества из одной зоны в другую осуществляется за счет диффузии и конвекции.

Реакции подобного типа, когда перенос вещества из одной температурной зоны в другую осуществляется в форме газообразных химических соединений, находящихся в равновесии с переносимым веществом, получили название химических транспортных реакций. В настоящее время они широко используются в процессах иодидного рафинирования металлов, при получении покрытий и пленок, при синтезе кристаллов полупроводниковых веществ.

24.5. Гидроксоформы, анионы и катионы

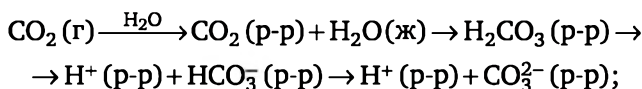
Занимая срединное положение между неметаллами и металлами главных подгрупп, элементы IV группы не образуют ни сильных кислот, ни сильных оснований. Вообще простейшие гидроксоформы (кислоты

и основания) не характерны для этих элементов, хотя свойства соответствующих анионов и катионов в значительной степени определяют химическое поведение соединений в водных растворах.

В этом параграфе мы рассмотрим свойства простых мооядерных гидроксопроизводных, анионов и катионов, т. е. частиц, включающих только один атом элемента IV группы, хотя, например, для кремния гораздо более важны полиядерные структуры, которые будут рассмотрены далее в параграфе 24.10.

В диоксиде углерода $O=C=O$ кратные связи очень прочны, понижение кратности связи при переходе от CO_2 к $O=C \begin{smallmatrix} \nearrow OH \\ \searrow OH \end{smallmatrix}$ невыгодно, и, хотя диоксид углерода хорошо растворим в воде (171 мл в 100 г H_2O при $0^\circ C$ и 87,8 при $20^\circ C$), основная его масса в растворе находится в виде гидратированного оксида и лишь небольшая часть — в форме угольной кислоты.

В результате всех взаимодействий в системе CO_2 (г) — H_2O (ж) устанавливается следующая совокупность равновесий (константы указаны для $20^\circ C$):



$$K_1 = [CO_2] / P_{CO_2} = 3,6 \cdot 10^{-2}; K_2 = [H_2CO_3] / [CO_2] = 3 \cdot 10^{-3};$$

$$K_3 = [H^+] / [H_2CO_3] = 1,3 \cdot 10^{-4}; K_4 = [H^+] [CO_3^{2-}] / [HCO_3^-] = 5 \cdot 10^{-11}.$$

Из этих данных можно сделать несколько выводов: 1) в водном растворе, который находится в равновесии с чистым диоксидом углерода при его парциальном давлении, равном атмосферному, концентрация растворенного CO_2 невелика и равна 0,036 моль/л; 2) из всего количества растворенного CO_2 только 0,3% связывается с водой в H_2CO_3 ; 3) полагая, что концентрация ионов водорода определяется только первой стадией диссоциации H_2CO_3 , находим рН насыщенного раствора CO_2 , который равен ≈ 4 ; 4) при рН = 4 отношение концентраций ионов $[CO_3^{2-}] / [HCO_3^-] = 5 \cdot 10^{-11} / 1 \cdot 10^{-7} = 5 \cdot 10^{-4}$ таково, что концентрацией ионов CO_3^{2-} по сравнению с HCO_3^- действительно можно пренебречь.

Вся совокупность равновесий очень чувствительна к значению рН и давлению CO_2 . Так, если рассмотренный выше раствор перевести из контакта с атмосферой CO_2 в условия контакта с воздухом, где P_{CO_2} равно не 101 кПа, а всего 0,03 кПа, происходит интенсивное выделение диоксида углерода из раствора, и вся совокупность равновесий смещается влево. Если Вы когда-нибудь открывали бутылку с минеральной водой, то Вы должны были наблюдать этот эффект. Аналогичным образом ведет себя система при уменьшении рН, т. е. при добавлении кислоты. Наоборот, увеличение рН, т. е. добавление к раствору щелочи, смещает всю систему равновесий вправо.

Учитывая, что основная масса диоксида углерода находится в растворе в виде CO_2 , а не в виде кислоты, константу равновесия $K_a(1)$ диссоциации H_2CO_3 записывают обычно по отношению к общей концентрации CO_2 так, как мы это делали в случаях с сернистым газом и аммиаком:

$$K_a(1) = [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-] / [\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3] = 4 \cdot 10^{-7}.$$

Из всего сказанного ясно, что угольная кислота — слабая кислота и неустойчивое вещество, которое не может быть выделено из водного раствора.

Карбонатный анион CO_3^{2-} более устойчив, чем молекулы H_2CO_3 . Он существует в отсутствие протонов, т. е. в щелочном растворе или в твердых солях. Но все же при нагревании карбонаты относительно легко разлагаются, например,



Температура разложения карбоната тем выше, чем более электроположителен элемент, образующий катион, иными словами, чем более ионный характер связи в кристалле.

Это хорошо видно на примере следующего ряда, где для некоторых карбонатов приведены температуры ($^{\circ}\text{C}$), при которых $P_{\text{CO}_2} = 101 \text{ кПа}$:

MgCO_3	MnCO_3	FeCO_3	CaCO_3	SrCO_3	BaCO_3
230	327	405	817	1130	1300

Наиболее ионные карбонаты щелочных металлов испаряются без разложения. Все соответствующие гидрокарбонаты разлагаются легче карбонатов.

В воде растворимы только карбонаты щелочных металлов и аммония. Гидрокарбонаты двухзарядных катионов растворимы, как правило, лучше их карбонатов. Именно поэтому «карбонатное равновесие» играет чрезвычайно важную роль в природе. Все карстовые явления связаны с образованием и разложением гидрокарбоната кальция:



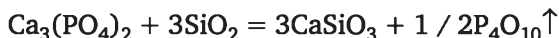
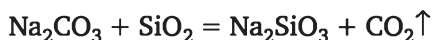
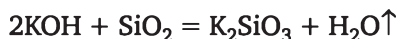
Этим же процессом обусловлена жесткость воды, содержащей гидрокарбонат кальция.

Кремниевая кислота не существует не только в индивидуальном состоянии, но и в растворе. Мы говорили, что SiO_2 — кристалл с простыми (некратными) ковалентными связями. Гидратация кислотных оксидов с переходом в кислоты — это, в общем, понижение кратности связи $\text{E}=\text{O}$. Особенно отчетливо это видно на примере перехода SO_3 в H_2SO_4 . Для элементов третьего периода уменьшение кратности связи — обычно процесс энергетически выгодный, но гидратация SiO_2 , в кристалле которого связи не кратные, может привести либо

к понижению координационного числа и увеличению кратности при переходе к молекуле $\text{O}=\text{Si} \begin{matrix} \nearrow \text{OH} \\ \searrow \text{OH} \end{matrix}$, что явно невыгодно, либо к сохранению их значений при образовании H_4SiO_4 . В этом случае просто связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ заменяются на связи $\text{Si}-\text{O}-\text{H}$, что, хотя и не приводит к существенному изменению энергии системы, но все-таки является термодинамически невыгодным процессом.

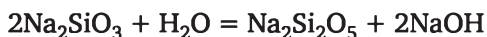
Отсюда возникает два важных следствия. Во-первых, при попытках получить кремниевую кислоту происходит ее разрушение с образованием более или менее гидратированного $m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, в котором молекулы воды частично замыкают концевые связи, а частично находятся в пустотах кристалла. Во-вторых, поскольку анион SiO_3^{2-} координационно-ненасыщен, а маленький анион SiO_4^{4-} несет слишком большой заряд, что сказывается на поляризации атомов кислорода внутри иона и увеличении отталкивания между ними, существует очень большая склонность к полимеризации тетраэдров SiO_4 с образованием более сложных полиядерных анионов. Или, иначе, кристалл SiO_3 , состоящий из фрагментов SiO_4 , может образовывать крупные полимерные «осколки», несущие определенный отрицательный заряд.

Соли кремниевой кислоты называются силикатами. За исключением наиболее простых силикатов щелочных металлов, все они нерастворимы в воде. Сплавление SiO_2 со щелочами или солями щелочных металлов приводит к образованию силикатов и вытеснению более летучих ангидридов кислот. Особенно легко эти реакции идут с карбонатами:

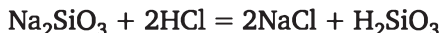


Силикаты щелочных металлов, называемые «растворимое стекло», применяются в мыловаренной промышленности, при производстве замазок и клеев.

Формулы M_2SiO_3 отражают только соотношение элементов, но не истинный состав анионов, которые даже в этом случае более сложны. В ряду соединений $\text{HClO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_4\text{SiO}_4$ происходит уменьшение электроотрицательности центрального атома, а значит, сближение полярностей связей во фрагментах $\text{H}-\text{O}-\text{Э}$, что в свою очередь приводит к уменьшению кислотных свойств соединений. В этом же направлении действует и увеличение числа гидроксидных групп (см. параграф 16.2). В результате кислотные свойства кремниевых кислот выражены очень слабо, а растворы силикатов щелочных металлов имеют сильнощелочную реакцию из-за глубоко идущего гидролиза, приближенная схема которого может быть записана в виде



При добавлении кислоты к растворам силикатов равновесие гидролиза сдвигается вправо, что приводит к образованию «кремниевой кислоты», а точнее, гидратированного диоксида кремния,



Осаждение кремниевой кислоты из раствора — очень сложный процесс. В зависимости от концентрации растворов, последовательности их сливания, температуры может образоваться либо студневидный осадок, либо гель, либо золь кремниевой кислоты (см. параграф 9.4). Вследствие склонности к полимеризации образование коллоидных систем исключительно характерно для этого соединения.

Германиевая кислота и германаты вполне подобны кремниевой кислоте и силикатам. Точно так же образуется большое число различных анионных форм сложного состава. Простые германаты Na_2GeO_3 или Li_4GeO_4 сильно гидролизуются в растворе. Подобно H_2SiO_3 германиевая кислота склонна образовывать коллоидные системы, а в твердом состоянии существует в виде $\text{GeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. В отличие от кремниевой кислоты, она несколько растворима в воде, ее растворы имеют кислую реакцию и заметную электропроводимость, что обусловлено диссоциацией ортоформы H_4GeO_4 .

Гидроксопроизводные Sn(IV) и Pb(IV) в воде нерастворимы. Оловянная кислота, а точнее, высокогидратированный диоксид $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ может быть получен в виде активной формы, растворимой в разбавленных щелочах и кислотах, — так называемой α -оловянной кислоты — осаждением из щелочных растворов при действии кислот. Окисление олова концентрированной азотной кислотой дает малоактивный осадок β -оловянной кислоты, α -, β -формы отличаются дисперсностью и содержанием воды.

Состояние Sn(IV) в водных растворах лучше всего передается формулой $[\text{Sn}(\text{OH})_x(\text{H}_2\text{O})_{6-x}]^{4-x}$, где $0 \leq x \leq 6$, и его значение определяется величиной pH: чем больше pH раствора, тем больше x .

Диоксид свинца инертен, и соответствующие ему гидратированные формы неизвестны. Он растворяется в избытке концентрированных щелочей, и из таких растворов могут быть выделены гексагидроксоплюмбаты(IV), например $\text{K}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$. Как будет показано дальше, катионные формы Pb(IV) — настолько сильные окислители, что не могут существовать в кислых растворах.

Таким образом, мы видим, что для элементов IV группы наблюдается вполне закономерное изменение свойств их гидроксопроизводных. В высшей степени окисления элементы образуют анионные формы, причем не кислоты, а именно анионы: простые оксоанионы углерода CO_3^{2-} ; сложные полиядерные оксоанионы кремния с его непременно тетраэдрическим окружением; оксо- и гидроксоанионы германия; октаэдрические гидроксоанионы олова и очень неустойчивые гексагидроксоанионы свинца. Единственной реально существующей катион-

ной формой в растворе являются гидроксокатионы олова. Так обстоит дело в случае соединений, в которых элементы находятся в степени окисления +4.

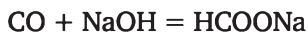
Вспомните, что должно измениться при переходе к соединениям с более низкой степенью окисления. На примере соединений всех трех предыдущих групп мы видели, что понижение положительной степени окисления всегда сопровождается уменьшением кислотных свойств. Точно так же происходит и в IV группе.

Основные свойства у CO практически отсутствуют. Реакция взаимодействия монооксида углерода с водой с образованием муравьиной кислоты, хотя и экзотермична, но идет с уменьшением числа молей газа, а значит, и энтропии. Поэтому уже при стандартных условиях $\Delta G_{298}^{\circ} > 0$:



$$\Delta H^{\circ} = -29 \text{ кДж}; \Delta S^{\circ} = -138 \text{ Дж/К}; \Delta G_{298}^{\circ} = +12 \text{ кДж}.$$

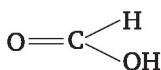
Но все-таки константа равновесия еще не слишком мала ($\lg K = -12\,000 / 298 \cdot 19,14 \approx -2$; $K \approx 0,01$), и, если бы не кинетическая инертность CO, то, повышая давление, можно было бы получить достаточно высокие равновесные концентрации муравьиной кислоты. Однако с водой эта реакция не идет, и анион муравьиной кислоты может быть получен только при взаимодействии CO со щелочью при нагревании и, естественно, под давлением:



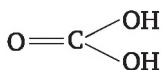
Соли муравьиной кислоты называются формиатами. При действии на раствор формиата натрия рассчитанным количеством серной кислоты получают раствор летучей муравьиной кислоты, которая может быть отогнана. При обычных условиях — это жидкость, смешивающаяся с водой во всех отношениях.

Как следует из значения ΔG_f° , муравьиная кислота при комнатной температуре термодинамически неустойчива и должна разлагаться на воду и CO, но энергия активации реакции велика и разложение заторможено. Присутствие водоотнимающих средств (например, H_2SO_4) катализирует распад, и при действии концентрированной серной кислоты HCOOH распадается на воду и CO.

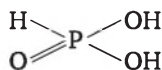
По строению муравьиная и угольная кислоты соотносятся так же, как фосфористая и фосфорная:



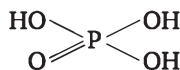
муравьиная
кислота



угольная кислота



фосфористая
кислота



фосфорная
кислота

Если сопоставлять действительные константы диссоциации H_2CO_3 ($K = 1,3 \cdot 10^{-4}$) и HCOOH ($K = 2 \cdot 10^{-4}$), то видно, что обе кислоты прак-

тически одинаковы по силе, но по сравнению с обычно принятым для угольной кислоты значением $K_a(1) = 4 \cdot 10^{-7}$ константа диссоциации муравьиной кислоты значительно больше.

Муравьиная кислота и формиаты используются при крашении тканей, в медицине и, в основном, как исходные продукты в органическом синтезе.

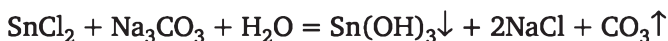
Соединения Si (II) — настолько сильные восстановители, что не могут существовать в водных растворах.

Гидроксид германия(II) может быть получен из GeCl_2 при его гидролизе или взаимодействии с раствором щелочи:



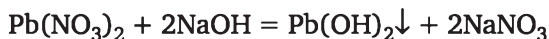
Это мало растворимое амфотерное вещество, но его раствор подобно раствору GeO_2 имеет кислую реакцию. $\text{Ge}(\text{OH})_2$ растворяется как в избытке кислоты, так и в избытке щелочи с образованием, по-видимому, гидроксокомплексов.

Гидроксид олова (II) осаждается при действии щелочей на растворы солей олова (II). Он настолько легко растворим даже в небольшом избытке щелочи с образованием $\text{Sn}(\text{OH})_3^-$ и $\text{Sn}(\text{OH})_4^{2-}$, что обычно его осаждают, действуя раствором не щелочи, а карбоната:



Это амфотерный гидроксид, практически нерастворимый в воде.

Гидроксид свинца(II) легко осаждается при взаимодействии растворов щелочей с растворами солей свинца — нитрата или ацетата:



Подобно гидроксиду олова(II) $\text{Pb}(\text{OH})_2$ при взаимодействии со щелочами переходит в гидроксоанионы $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ или $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$, но они устойчивы только в сильнощелочных растворах.

О соотношении кислотных и основных свойств гидроксидов олова(II) и свинца(II) можно судить по значениям их произведений растворимости:



$$\text{ПР} = 1,3 \cdot 10^{-15} \qquad \text{ПР} = 4,6 \cdot 10^{-15}$$



$$\text{ПР} = 3,2 \cdot 10^{-16} \qquad \text{ПР} = 6,3 \cdot 10^{-9}$$

Из этих данных хорошо видны почти идеальная амфотерность $\text{Sn}(\text{OH})_2$ и отчетливо основные свойства $\text{Pb}(\text{OH})_2$. Поскольку концентрации ионов PbOH^+ и OH^- в растворе над осадком $\text{Pb}(\text{OH})_2$ равны, находим, что $[\text{OH}^-] = 8 \cdot 10^{-5}$ и $\text{pH} \approx 10$, т. е. раствор имеет щелочную реакцию.

Итак, мы видим, что гидроксопроизводные низшей степени окисления элементов IV группы, за исключением муравьиной кислоты, в воде почти нерастворимы. Все они легко теряют воду, превращаясь в соответствующие оксиды. Гидроксид олова(II) амфотерен и одинаково легко образует как гидроксокатион SnOH^+ , так и гидроксоанион $\text{Sn}(\text{OH})_3^-$, тогда как гидроксид германия(II) дает кислую, а гидроксид свинца — щелочную реакцию в растворе. Это означает, что для германия более характерна анионная, а для свинца — катионная формы существования в водных растворах.

24.6. Окислительно-восстановительные превращения в водных растворах

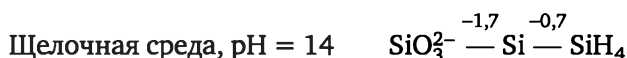
Общие тенденции в изменении окислительно-восстановительных свойств соединений элементов IV группы подобны тем, которые мы наблюдали в V—VII группах: при движении сверху вниз окислительные свойства высших форм возрастают, а восстановительные свойства низших форм — убывают. Как и в предыдущих случаях, элемент второго периода — углерод — выделяется по своим свойствам из общего ряда.

Вследствие высокой энергии связи в простых веществах углерод в водных растворах кинетически настолько инертен, что реально не принимает участия в окислительно-восстановительных реакциях, хотя и должен проявлять заметные восстановительные свойства, о чем свидетельствуют потенциалы переходов между простейшими органическими соединениями (E° , В):



Из этих данных следует, во-первых, что все три соединения — муравьиная кислота, формальдегид и метиловый спирт — должны диспропорционировать, образуя в конце концов CO_2 и CH_4 , во-вторых, что CO_2 в стандартном кислом растворе практически не должен проявлять окислительных свойств, тогда как муравьиная кислота — настолько сильный восстановитель, что должна восстанавливать ионы гидроксония до свободного водорода. Таким образом, в контакте с водой термодинамически устойчивы только CO_2 (ион CO_3^{2-}) и метан, которые и образуются в природе как конечные продукты превращений живого вещества.

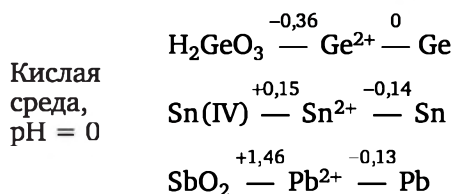
Кремний термодинамически неустойчив и в кислом, и в щелочном растворах. Подобно хлору, сере и фосфору он должен диспропорционировать на SiO_2 и SiH_4 (E° , В):



В действительности в кислой среде из-за нерастворимости SiO_2 кремний покрывается оксидной пленкой и пассивируется, в щелочной же реакция с выделением водорода оказывается более выгодной, чем диспропорционирование.

Сравнение потенциалов переходов $\text{SiO}_3^{2-} \rightarrow \text{Si}$ и $\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{C}$ (графит) ($E^\circ_{\text{ш}} = +0,46 \text{ В}$) показывает, что кремний в водных растворах — гораздо более сильный восстановитель, чем углерод. Соединения кремния в степени окисления +2 проявляют столь сильные восстановительные свойства, что не могут существовать в водных растворах, а соединения Si(IV) в силу этого практически не проявляют окислительных свойств.

При переходе к германию и более тяжелым элементам гидриды становятся термодинамически неустойчивыми по отношению к распаду на простые вещества, зато появляются катионные формы Э^{2+} , устойчивость которых растет от германия к свинцу ($E^\circ_{\text{к}}$ В):



Обратите внимание еще раз на различие форм существования соединений Э(IV) — германиевая кислота, диоксид свинца и неопределенные гидроксоформы олова. Сравнивая значения потенциалов, можно утверждать, что катион Ge^{2+} должен диспропорционировать в растворе и способен восстанавливать ионы гидроксония до водорода, Sn^{2+} — довольно сильный восстановитель, а Sn(IV) — слабый окислитель, наконец, что Pb^{2+} практически не должен проявлять восстановительных свойств, тогда как PbO_2 — сильный окислитель, способный в кислом растворе окислять воду до кислорода.

24.7. Галогениды и галогенпроизводные элементов IV группы

Бинарные соединения элементов IV группы с галогенами или более сложные галогенсодержащие соединения весьма разнообразны. Многие из них имеют важное практическое значение. Их свойства и химическое поведение очень хорошо отражают изменение в свойствах элементов.

Известны почти все возможные бинарные соединения, за исключением дигалогенидов углерода, тетрабромид и тетраиодид свинца.

В тетрагалогенидах центральный атом находится в состоянии, близком к sp^3 -гибридизации, и в газовой фазе все молекулы ЭГал_4 представляют собой правильные тетраэдры. Поскольку КЧ углерода не может

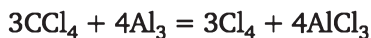
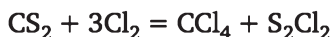
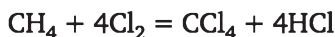
превышать 4, его тетрагалогениды — это молекулярные легколетучие соединения. Тетрагалогениды кремния в этом отношении похожи на соединения углерода.

Тетрафториды, тетраиодиды и все дигалогениды германия и олова образуют координационные решетки, в которых координационные числа этих элементов возрастают до 6, а дигалогениды свинца по своим свойствам близки к ионным соединениям.

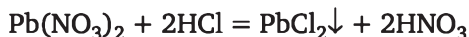
Тетрагалогениды кремния, германия и олова получаются в основном прямым синтезом при нагревании простых веществ с избытком галогена. Дигалогениды получают восстановлением тетрагалогенидов простыми веществами. Дигалогениды кремния известны только в газовой фазе, в конденсированном состоянии они диспропорционируют:



Тетрагалогениды углерода получают либо путем замещения водорода в углеводородах при действии избытка галогена, либо более сложными путями:

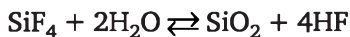


Дигалогениды свинца плохо растворимы и осаждаются из растворов его солей при действии галогеноводородных кислот (галогенидных ионов):



Все галогениды, за исключением плохорастворимых дигалогенидов свинца, легко подвергаются гидролизу, причем глубина гидролитического разложения быстро растет от тетрагалогенидов олова к тетрагалогенидам кремния, и, в то время как из растворов тетрагалогенидов олова и германия можно выделить кристаллогидраты соответствующих соединений, галогениды кремния гидролизуются моментально и полностью.

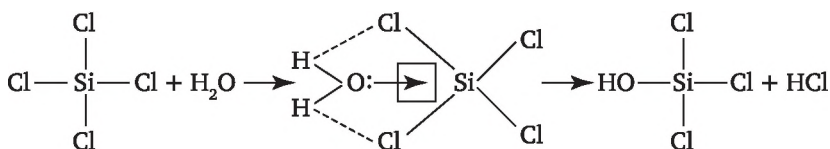
Единственным исключением является тетрафторид кремния, для которого состояние равновесия гидролиза зависит от концентраций HF, воды и самого тетрафторида: при пропускании газообразного тетрафторида в воду выпадает осадок SiO_2 , но при действии концентрированной плавиковой кислоты или газообразного HF на SiO_2 или силикаты образуется газообразный SiF_4 :



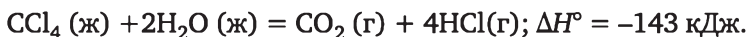
В промышленности большое количество SiF_4 образуется при получении фосфорных удобрений. Обработка фторапатита серной кислотой приводит к выделению HF , который с примесями SiO_2 и силикатов дает SiF_4 . Его улавливание и утилизация — одна из важных экологических проблем.

В отличие от фторида кремния, равновесие гидролиза хлорида кремния полностью сдвинуто вправо: SiCl_4 дымит в атмосфере влажного воздуха, что свидетельствует о большой скорости процесса. Напротив, CCl_4 практически не реагирует с водой при комнатной температуре. На примере этих двух соединений в самой отчетливой форме проявляется роль вакантных d -орбиталей.

Действительно, взаимодействие SiCl_4 с водой начинается с ее координации через неподеленную пару кислорода и одну из вакантных $3d$ -орбиталей кремния:



В молекуле CCl_4 на атоме углерода нет достаточно низких по энергии вакантных орбиталей. Углерод насыщен и валентно, и координационно. Это настолько затрудняет взаимодействие молекул CCl_4 и H_2O , что гидролиз не идет, несмотря на большой экзотермический эффект реакции:

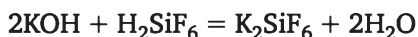


Вспомните гидролиз гексафторида серы — там тоже инертность этого соединения определялась валентной и координационной насыщенностью молекулы SF_6 .

В водных растворах, а иногда и в твердой фазе тетрагалогениды образуют комплексы. Например,



Очевидно, что тетрагалогениды углерода не способны давать такие соединения, но для кремния, германия и олова они весьма характерны. Так, гексафторкремниевая кислота устойчива в водных растворах и относится к сильным кислотам. Она вступает в типичную для кислот реакцию нейтрализации



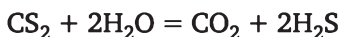
Образующийся гексафторосиликат калия — одна из немногих плохо растворимых солей калия. Подобные галогенидные комплексы характерны для германия и олова, но свинец их практически не образует.

24.8. Соединения с серой и азотом

Известны соединения всех элементов IV группы с халькогенами — серой, селеном и частично теллуром. Однако реальное значение имеют лишь сульфиды.

При пропускании паров серы через раскаленный уголь получается сероуглерод CS_2 . Это бесцветная легколетучая ($t_{\text{кип}} = 46,2^\circ\text{C}$) ядовитая жидкость. Особенность сероуглерода — исключительно низкая температура воспламенения его паров. Она составляет всего 125°C .

При комнатной температуре медленно, а при нагревании быстро CS_2 гидролизуется:



С сероводородом он образует тритиоугольную кислоту H_2CS_3 . Аналогичные тиосоединения образуют германий и олово:

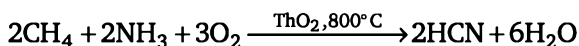


Тиосоли более устойчивы, чем кислоты, и при подкислении растворов тиосолей, как правило, выпадает осадок сульфида и выделяется сероводород.

Бинарные соединения с азотом нехарактерны для этих элементов, хотя существуют многочисленные сложные структуры, включающие мостиковые атомы азота, связанные с органическими радикалами. Исключение составляет углерод, который образует с азотом чрезвычайно интересное и во многих отношениях важное соединение — циан CN . Эта молекула по электронному строению подобна CO , но имеет на несвязывающей орбитали атома углерода один неспаренный электрон. В результате циан ведет себя как псевдоатом и по свойствам очень напоминает галоген. Он образует «молекулу циана» — дициан $(\text{CN})_2$, цианидный анион CN^- и соответствующее соединение с водородом — цианид водорода HCN .

В чистом виде цианид водорода подобно HF представляет собой жидкость, сильноассоциированную за счет водородных связей ($T_{\text{кип}} = 25,7^\circ\text{C}$). С водой цианид водорода смешивается в любых отношениях. Водный раствор его известен как синильная кислота. Подобно плавиковой это — слабая кислота, константа диссоциации которой $K_a = 10^{-10}$. Цианид водорода (цианистый водород) — один из самых сильных неорганических ядов.

В промышленности цианид водорода получается в больших количествах каталитическим окислением смеси метана с аммиаком:



Он применяется как промежуточный продукт при получении искусственных волокон (нейлон, нитрон), специальных сортов каучука и некоторых других полимерных веществ.

Соли синильной кислоты используются в неорганическом синтезе при получении различных цианидных комплексов (см. разд. 31.8).

24.9. Полиядерные соединения углерода. Органическая химия

К началу XIX в. химиками было хорошо изучено и широко применялось большое число веществ (органических соединений), отличавшихся двумя особенностями: во-первых, их образование в природе или получение в лабораториях было так или иначе связано с жизнедеятельностью живых организмов и, во-вторых, все они содержали в своем составе в качестве основного элемента углерод.

В 1827 г. Берцелиус в учебнике по химии выделил раздел, посвященный соединениям углерода, и назвал его органической химией, считая, что органические вещества не могут быть получены вне живого организма.

Но уже в 1828 г. ученик Берцелиуса немецкий химик Ф. Велер получил мочевины из чисто неорганических веществ, а в середине XIX в. были синтезированы анилин (Н. Зинин), уксусная кислота (А. Кольбе), жиры (П. Бертло).

В настоящее время синтез органических соединений, или, как чаще говорят, органический синтез, составляет основу химической промышленности. Достаточно упомянуть производство горючесмазочных материалов, разнообразнейших полимеров — искусственных волокон, каучука пластмасс, лекарственных препаратов, лакокрасочных материалов и т. д.

Первоначально считалось, что органические вещества образованы, как правило, шестью элементами — С, Н, О, N, P, S. Однако очень быстро круг элементов, входящих в состав синтезируемых органических веществ, стал расширяться. Возникла и стала развиваться химия элементоорганических соединений, в которых органические радикалы связаны с самыми разными, практически всеми элементами периодической системы.

На стыке химии и биологии возникла биохимия, изучающая свойства и строение веществ, либо образующих живые организмы, либо так или иначе участвующие в процессах жизнедеятельности. Исследования, выполненные в середине XX в., показали, что многие жизненно важные вещества: витамины, ферменты и другие — содержат в своем составе атомы переходных металлов — железа, кобальта, меди, ванадия, молибдена и т. д. Возникло еще одно направление — бионеорганическая химия.

В любом учебнике по общей химии нет возможности сколько-нибудь подробно представить непосредственно органическую химию, но, безусловно, необходимо остановиться на ее особенностях и ее роли в общехимических представлениях.

Прежде всего нужно ответить на вопрос: почему только один из 92 природных элементов образует столь большое число соединений и почему именно этот элемент? Громадное число органических соединений определяется не разнообразием элементов и состояний их окисления, а исключительно тем, что в них существуют многочисленные и различные гомосвязи между атомами углерода. Следовательно, центральной является проблема сосуществования в одном соединении гомо- и гетеросвязей.

Начнем с самых общих соображений.

В соответствии с законами квантовой механики электроны в атоме образуют слоистую систему, и в начале периода атомы имеют мало электронов и много вакантных орбиталей валентного уровня, а в конце периода все орбитали заняты электронными парами. Отсюда следует, что в каждом периоде должен быть элемент, в атомах которого число валентных электронов равно числу валентных орбиталей. Это элементы IV группы, и они должны как-то отличаться от всех остальных элементов данного периода.

Далее, из самых общих соображений теории химической связи мы видим, что два атома, имеющие только *s*- и *p*-электроны, могут образовать между собой связь с кратностью, не превышающей 3. Отсюда следует, что взаимодействие атомов, сопровождающееся стремлением к минимуму энергии, в том случае, если они имеют четыре валентных электрона, должно привести к образованию более сложных структур, чем простые двухатомные молекулы. Именно этим определяется одно из основных различий в химии азота и углерода. В случае азота простое вещество состоит из очень прочных двухатомных молекул со слабыми межмолекулярными связями. При стандартных условиях N_2 — газ, и реакции, сопровождающиеся образованием простого вещества N_2 , протекают, как правило, с увеличением энтропии. В случае углерода в его двухатомной молекуле с кратностью связи, равной 2, будет находиться еще одна σ_p -связывающая вакантная орбиталь. Это показано в табл. 4.1. Такая система неустойчива и должна полимеризоваться, образуя в зависимости от условий карбин, графит или алмаз, т. е. непременно твердое тело. Отсюда следует, что не образование простого вещества, а его переход в сложные, но летучие соединения будет, как правило, сопровождаться увеличением энтропии.

Помимо кратности прочность связи определяется еще одним свойством — разностью электроотрицательностей атомов, образующих связь. Чем больше разность электроотрицательностей, тем при прочих равных условиях прочнее связь, но тем ближе она по характеру к ионной связи. Очевидно, что примерно в середине ряда элементов, расположенных в соответствии с их электроотрицательностью, должны быть такие, у которых разности электроотрицательностей с большинством неметаллических элементов примерно одинаковы, т. е. полярности связей этих элементов с другими более или менее близки и относительно невелики, а сами связи имеют преимущественно ковалентный харак-

тер. Это обстоятельство должно способствовать сближению энергетических характеристик таких связей. В качестве примера рассмотрим энергии связи Э—Э, Э—Н и Э—О для некоторых элементов (электроотрицательность водорода 2,2; кислорода 3,5):

	F	Li	S	Si	C
Электроотрицательность	4,0	1,0	2,4	1,7	2,5
Энергия связи, кДж/моль					
Э—Э	154	100	272	335	365
Э—Н	565	234	381	393	418
Э—О	167	420	422	460	380
$E_{ЭО} - E_{ЭН}$	-398	+186	+39	+67	-42

На примере фтора и лития видно, что большая разница в электроотрицательностях Э и Х приводит к упрочнению связи Э—Х по сравнению с Э—Э: в случае фтора $E(\text{F—F}) < E[\text{F—O}] \ll E(\text{F—H})$; в случае лития $E(\text{Li—Li}) < E(\text{Li—H}) < E(\text{Li—O})$. Для серы, кремния и углерода энергии всех трех связей достаточно близки, но все же связь S—О существенно (на 150 кДж) прочнее, чем S—S; в случае кремния различие составляет $E(\text{Si—O}) - E(\text{Si—Si}) = 125$ кДж/моль, и лишь у углерода различие в энергиях всех трех связей не превышает 50 кДж/моль.

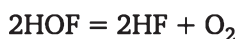
Какие же следствия проистекают из этого? А вот какие. Мы уже не раз говорили, что в наших земных условиях все вещества так или иначе контактируют с водой и кислородом. Значит, всегда есть реальные условия для таких химических превращений, при которых возможны взаимные переходы связей Э—Э, Э—Н, Э—О, О—Н. Например, связь F—Н настолько прочнее связи F—F, что свободный фтор будет экзотермически «отнимать» водород у всех других элементов, даже у кислорода в воде:



Связь Li—О настолько прочнее связи Li—Li, что свободный литий будет экзотермически «отнимать» кислород у большинства других элементов, даже у водорода в воде:



Если связи Э—Н и Э—О сильно отличаются по энергии, то и они не могут сосуществовать в одном соединении. Вспомните, H—О—Cl и H—О—F. В последнем случае энергии связи различаются так сильно, что HOF немедленно разлагается, выделяя кислород, — он оказывается «лишним»:



Или возьмем соединения серы. Цепочки атомов серы, т. е. связи S—S, сосуществуют со связями S—H в полисульфанах H_2S_x , со связями S—Cl в соединениях с хлором S_xCl_2 и даже со связями S—O в соединениях с кислородом $H_2S_xO_6$, но все же тенденция к переходу к доминирующим связям S—O, т. е. возможность окисления этих соединений, проявляется достаточно отчетливо.

Таким образом, мы видим, что гомосвязи некоторого элемента Э могут сохраниться в его соединениях, т. е. сосуществовать с другими связями, только в том случае, если их энергия сравнима с энергией наиболее распространенных связей Э—Н и Э—О.

И последнее общее соображение. Мы уже неоднократно обсуждали проблемы термодинамической устойчивости веществ, и Вам должно быть очевидно, что в любом случае из всех возможных соединений какого-либо элемента термодинамически устойчиво может быть лишь весьма ограниченное их число. На примере хлора мы видим, что единственной термодинамически устойчивой формой в контакте с водой является ион Cl^- . Реально он один и существует в природе. Остальные соединения хлора — дело рук человека. А раз большое разнообразие соединений не может быть обусловлено термодинамическими причинами, оно возможно только в том случае, если эти соединения кинетически инертны. Максимальная инертность будет достигнута тогда, когда в основе соединения находится элемент валентно- и координационно-насыщенный. Вспомните SF_6 . Если же соединение координационно не насыщено, то оно будет стремиться перейти в форму с более высоким координационным числом. Сравните поведение SF_6 и SO_3 в реакциях с водой.

Кинетическая инертность соединения, как правило, обеспечивается при равенстве степени окисления и координационного числа. Для элементов главных подгрупп наиболее предпочтительным оказывается КЧ = 6, которому соответствует sp^3d^2 -гибридизация. По условиям симметрии три оставшиеся d -орбитали не могут участвовать в гибридизации, и поэтому их использование для повышения КЧ непременно приводит к неравноценности связей и не способствует стабилизации молекулярных структур. Следовательно, кинетически инертными будут молекулы тех элементов, которые имеют 6 валентных электронов, т. е. элементов VI группы. Возможность существования таких соединений ограничивается уже другими причинами — трудностью образования соединений в высших степенях окисления с одновалентными лигандами. Однако примеры высокой кинетической инертности гексафторидов серы и селена весьма убедительны.

Для элементов второго периода, в атомах которых нет доступных по энергии орбиталей, $2s$ - и $2p$ -орбитали обеспечивают максимальное КЧ = 4, поэтому наиболее кинетически инертными будут соединения того элемента второго периода, который имеет четыре валентных электрона.

Таким образом, мы приходим к заключению, что возможность сосуществования в соединениях некоторого элемента различных гомо-

и гетеросвязей, а значит, и разнообразие соединений определяются не одним, а целым набором различных термодинамических и кинетических факторов. Все они так или иначе связаны с электронным строением атома этого элемента и в наибольшей мере проявляются у первого из элементов, у которых число валентных электронов равно числу валентных орбиталей. Этот элемент называется углеродом.

Конечно, строго говоря, первым таким элементом является водород, но в атоме Н всего один валентный электрон и, естественно, этот атом не может образовать несколько устойчивых связей. Однако, вероятно, это обстоятельство привело к тому, что именно водород вместе с углеродом образует углеводороды, которые можно рассматривать в качестве родоначальников всех органических соединений.

Перечислим самые главные особенности углерода, которые делают его основным элементом органических веществ.

1. Число валентных электронов в атоме углерода равно числу валентных орбиталей. Близость по энергии σ_p - и π_p -связей, образуемых элементами второго периода, приводит к возможности сосуществования в одном соединении различных по кратности типично ковалентных связей с участием sp -, sp^2 - или sp^3 -гибридных состояний атомов углерода.

2. Атомы углерода, имеющие только s - и p -валентные орбитали и стремящиеся образовать четыре связи, не могут реализовать их в двухатомной молекуле с кратностью связи, равной 4. Поэтому они образуют пространственную систему разветвленных связей. Молекула C_2 неустойчива при стандартных условиях, и простое вещество — твердое тело.

3. Электроотрицательность углерода близка к середине шкалы, ион не может образовывать ионных или сильнополярных связей с большинством других элементов, в частности с водородом, кислородом, азотом, серой. Соединения углерода являются в основном молекулярными системами. Образование ионных или атомных кристаллов для соединений углерода не характерно.

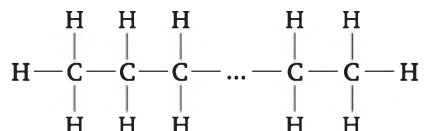
4. Ковалентный характер малополярных связей $C-C$, $C-H$ и $C-O$ предопределяет их близость по энергии, и, в отличие от соединений других элементов, в соединениях углерода связи $C-C$ могут сосуществовать со связями $C-H$, $C-O$ и другими. Координационно-насыщенные соединения с ковалентными связями $C-H$ и $C-O$, как правило, легколетучи, и их образование из твердого углерода ведет к увеличению энтропии системы.

5. У атомов углерода, находящихся в состоянии sp^3 -гибридизации, отсутствуют как неподеленные пары, так и вакантные орбитали, что приводит к относительной кинетической инертности таких атомов и образуемых ими соединений. При стандартных условиях соединения углерода малореакционноспособны.

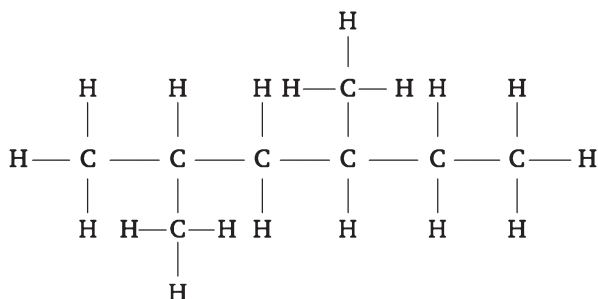
Существует великое множество вариантов построения структур, содержащих $C-C$, $C=C$, $C\equiv C$, $C-H$, $C-O$ связи. Даже в простых веще-

ствах углерода — алмазе, графите, карбине — возможны разные сочетания разных связей, а в простейших органических соединениях, образуемых атомами углерода и водорода, разнообразие структур уже очень велико.

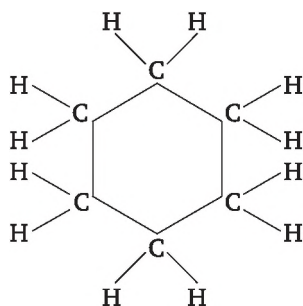
В состоянии sp^3 -гибридизации атом углерода дает четыре связи, направленные к вершинам тетраэдра. В алмазе тетраэдры связаны вершинами в единую систему. В метане все четыре вершины заняты атомами водорода. В углеводородах такие связи сосуществуют, образуя различные структуры. Например, возможны открытые цепи, прямые (нормального строения)



или разветвленные (изостроения)



и замкнутые цепи (циклы)

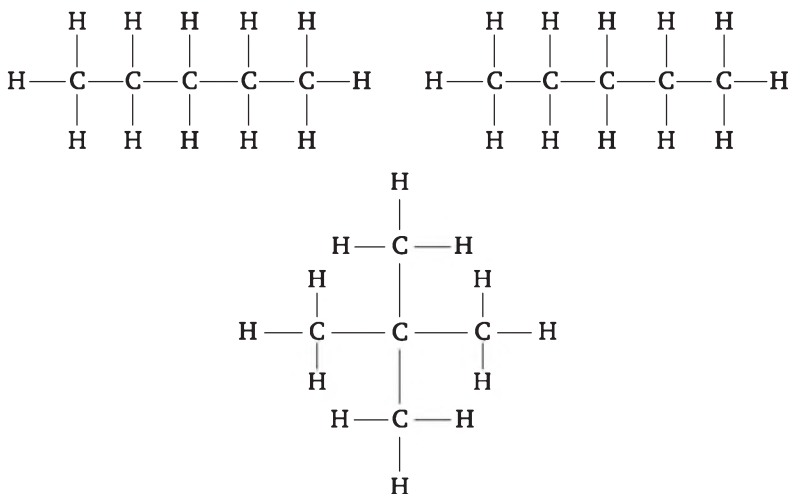


По этому признаку органические соединения делятся на: 1) соединения с открытой цепью — алифатические, 2) циклические, причем в цикле могут быть только атомы углерода, тогда это карбоциклические соединения, а могут быть и другие атомы, способные давать две или более связи — O, S, N, P и т. д., — тогда это гетероциклические соединения. В свою очередь карбоциклические соединения делятся на эциклические и ароматические.

Не смущайтесь, если эти названия Вам абсолютно непонятны! Далее мы постараемся разобраться в том, что они обозначают.

Начнем с понятия изомерии. Когда в соединение входит большое число атомов нескольких элементов, то возможно построение из них различных структур, скажем, прямой и разветвленных цепей.

Например, соединению состава C_5H_{12} отвечают три открытые (нециклические) структуры



Соединения одного состава, но разного строения называются изомерами.

Число изомеров быстро растет по мере увеличения числа атомов в молекуле. Так, для соединения C_5H_{12} число изомеров равно трем, для соединения $C_{10}H_{22}$ оно равно 75, а для $C_{20}H_{42}$ — 336 319.

Ранее мы уже встречались с явлением изомерии на примерах сернистой, азотистой, фосфористой кислот. В случае неорганических веществ термодинамическая устойчивость одной из изомерных структур, как правило, существенно преобладает над другими, а энергия активации, характеризующая кинетику перехода, мала, поэтому реально существует лишь одна из изомерных форм.

В случае органических соединений реально существуют и могут быть выделены в индивидуальном состоянии многие из принципиально возможных изомеров, но, конечно, не все.

На примере азидного аниона и циана мы познакомились с устойчивыми псевдоатомными группами. В органической химии постоянные группировки атомов встречаются во многих соединениях и в значительной степени определяют их свойства (функции). Такие группировки атомов получили название функциональных групп. Иногда функциональные группы состоят из одного атома, например хлора или другого галогена.

Представление о функциональных группах позволяет рассматривать большинство органических соединений как продукты замещения ато-

мов водорода в углеводородах на такие группы и по их свойствам разделить соединения на классы. Обозначая классы, формулу соединения обычно представляют как состоящую из двух частей — функциональной группы и связанного с ней углеводородного радикала, т. е. остатка углеводорода после выделения (обозначения, определения, отделения) в нем определенного атома водорода (табл. 24.2).

Таблица 24.2

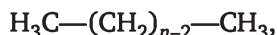
Основные классы органических соединений

Класс	Функциональная группа	Примеры
Углеводороды	$R-H$	C_2H_5-H ; C_6H_5-H ; CH_3-H
Галогенпроизводные	$R-Гал$	C_2H_5-Cl ; CCl_4 ; C_2F_6 ; $C_6H_5Br_3$
Спирты	$R-OH$	C_2H_5-OH ; $C_4H_9(OH)_2$
Простые эфиры	$R-O-R$	CH_3-O-CH_3 ; $C_2H_5-O-C_6H_5$
Альдегиды	$R-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{smallmatrix}$	$CH_3-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{smallmatrix}$; $C_4H_9-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{smallmatrix}$
Кетоны	$R-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow R \end{smallmatrix}$	$CH_3-CO-CH_3$; $C_3H_7-CO-C_2H_5$
Карбоновые кислоты	$R-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{smallmatrix}$	$CH_3-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{smallmatrix}$, $OH-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{smallmatrix}-CH_2-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{smallmatrix}$
Сложные эфиры	$R-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow O-R \end{smallmatrix}$	$C_2H_5-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow O-CH_3 \end{smallmatrix}$
Амины	$R-NH$; $R-NH-R$; $R-N \begin{smallmatrix} \nearrow R \\ \searrow R \end{smallmatrix}$	$C_2H_5-NH_2$; $CH_3-NH-CH_3$; $C_6H_5-N \begin{smallmatrix} \nearrow C_6H_5 \\ \searrow C_6H_5 \end{smallmatrix}$
Нитросоединения	$R-NO_2$	$C_2H_5-NO_2$, $C_6H_4(NO_2)_2$

Поскольку остальные соединения могут быть представлены как производные углеводородов, рассмотрим этот класс чуть-чуть подробнее. Различают предельные, непредельные, циклические и ароматические углеводороды.

Предельные углеводороды — алканы — имеют в своем составе атомы углерода только в состоянии sp^3 -гибридизации, между атомами углерода в открытой цепи осуществляется только одинарная связь, остальные связи идут на взаимодействие с атомами водорода. Это позволяет

представить молекулы предельных углеводородов как последовательность тетраэдров, связанных вершинами с образованием связей С—С и способных свободно вращаться относительно друг друга вокруг этих связей. Формулы и названия первых 10 членов этого ряда, а также производных от них радикалов представлены в табл. 24.3. Из этих примеров очевидно, что формулу любого алкана можно представить в виде



т. е. все различия между членами ряда алканов определяются числом CH_2 -групп. Такие ряды в органической химии получили название гомологических рядов.

Таблица 24.3

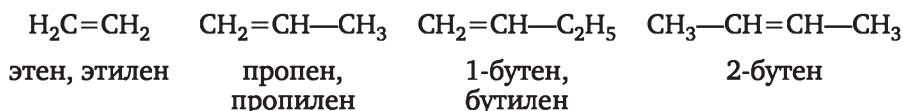
Названия предельных углеводородов и радикалов

Формула $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	Алкан	Радикал $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$	Алкил
CH_4	Метан	CH_3-	Метил
C_2H_6	Этан	C_2H_5-	Этил
C_3H_8	Пропан	C_3H_7-	Пропил
C_4H_{10}	Бутан	C_4H_9-	Бутил
C_5H_{12}	Пентан	$\text{C}_5\text{H}_{11}-$	Пентил (амил)
C_6H_{14}	Гексан	$\text{C}_6\text{H}_{13}-$	Гексил
C_7H_{16}	Гептан	$\text{C}_7\text{H}_{15}-$	Гептил
C_8H_{18}	Октан	$\text{C}_8\text{H}_{17}-$	Октил
C_9H_{20}	Нонан	$\text{C}_9\text{H}_{19}-$	Нонил
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	Декан	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}-$	Децил

Реакционная способность алканов при стандартных условиях невелика — связи С—Н плохо подвергаются гидролизу или окислению. Хотя, конечно, при высоких температурах углеводороды сгорают в кислороде, образуя CO_2 и воду. При нагревании в отсутствие кислорода тяжелые алканы распадаются — пиролизуются — с образованием более легких. Это превращение лежит в основе крекинга нефти.

Из непредельных углеводородов упомянем алкены, диены и алкины.

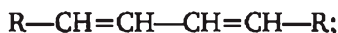
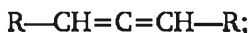
Алкены имеют в своем составе два атома углерода, находящихся в состоянии sp^2 -гибридизации и образующих друг с другом связь с кратностью 2 — двойную связь. Простейшие представители алкенов:



Общая формула алкенов C_nH_{2n} , а названия производятся от названий алканов заменой суффикса -ан на -ен. Цифра перед названием ука-

зывает на ближайший к любому концу цепи атом углерода, образующий двойную связь.

Диены, или диеновые углеводороды, имеют в своем составе две двойные связи. При этом возможны три случая изомерии положения этих связей:



Наиболее интересны по свойствам диены второго типа с так называемыми сопряженными двойными связями. Среди них промышленное значение для получения синтетического каучука имеют дивинил и изопрен:



1,2-бутадиен, дивинил

2-метил-1,3-бутадиен-изопрен

Сопряженные двойные связи, т. е. $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$, обладают особыми свойствами, так как при таком расположении все четыре атома находятся в состоянии sp^2 -гибридизации и поэтому могут образовать единую систему π -связей. В этом случае связь $\text{C}-\text{C}$, заключенная между двумя двойными связями, оказывается упрочненной дополнительным π -связыванием (рис. 24.5). Такая особенность строения диеновых углеводородов позволяет им присоединять различные атомы не только по двойной связи, но и к крайним атомам углерода с перемещением двойной связи.

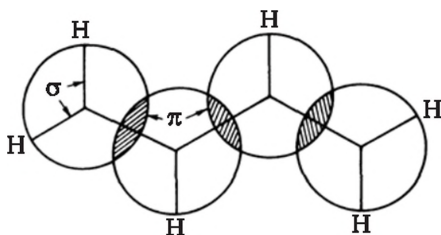
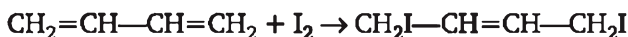
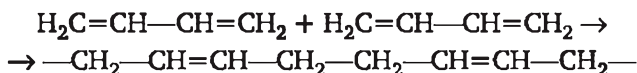


Рис. 24.5. Схема σ - и π -связей в молекуле дивинила $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$: треугольники σ -связей соответствуют sp^2 -гибридным орбиталям, расположенным в плоскости рисунка. Кругами обозначены оставшиеся негибризованными p -орбитали, образующие систему π -связей с областями перекрывания (заштрихованы) над и под плоскостью рисунка. Видно, как возникает единая для всех атомов система сопряженных связей

Например, при действии иода на 1,3-бутадиен получается 1,4-диiod-2-бутен:



Диеновые углеводороды способны к полимеризации:



Чередование атомов углерода в состоянии sp^2 (плоская система) и sp^3 (тетраэдр) приводит к возникновению своеобразной цепи, которую можно схематически представить следующим образом (рис. 24.6).

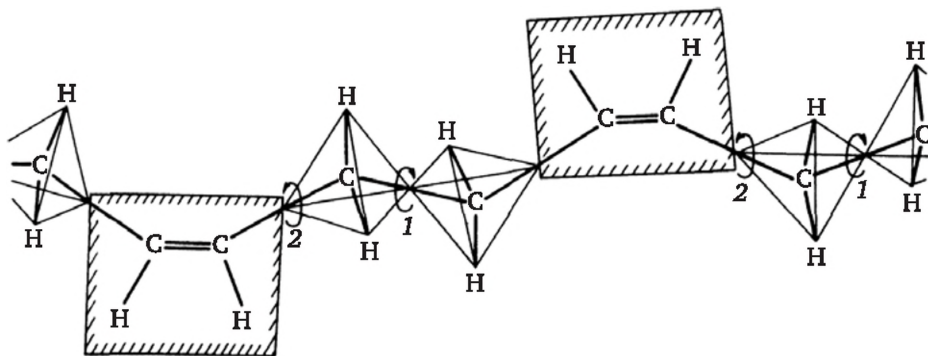


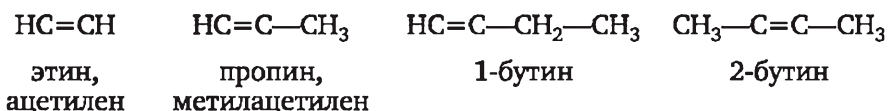
Рис. 24.6

В цепях такого типа возможны два вида взаимного вращения фрагментов. Во-первых, вращение тетраэдров относительно друг друга по связи $\text{C}-\text{C}$ в положении 1. В результате плоские фрагменты $-\text{C}=\text{C}-$ располагаются беспорядочно вокруг оси молекулы. Во-вторых, вращение по связи $\text{C}-\text{C}$ в положении 2. Поскольку взаимное расположение связей $-\text{C}=\text{C}-$ фиксировано и валентный угол между связями составляет 120° , в результате такого вращения вся цепь скручивается в клубок. Увеличение беспорядка сопровождается увеличением энтропии, и скручивание молекулы протекает самопроизвольно.

Образующиеся клубки в силу своей полной асимметрии не могут образовать плотную упаковку, необходимую для кристаллизации, и возникает особое состояние твердого тела, близкое к стеклообразному — высокоэластичное состояние, в котором сохраняется ближний порядок (внутри тетраэдров и плоских фрагментов), но полностью отсутствует дальний. Пожалуйста, не поленитесь еще раз заглянуть в параграф 7.7.

Возможность механического растяжения или сжатия молекулярных клубков фактически без изменения валентных углов и длин связей определяет эластичные свойства многих полимеров, в частности каучука и резины.

Алкины имеют в составе атомы углерода в состоянии sp -гибридизации, образующие между собой связь с кратностью 3 — тройную связь:



Общая формула алкинов C_nH_{2n-2} , а названия производятся от названий алканов заменой суффикса *-ан* на *-ин*. Как и в алкенах, цифра перед названием определяет положение тройной связи в молекуле.

В промышленности ацетилен получают пиролизом метана:



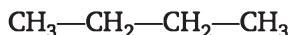
а в небольших количествах — действием воды на карбид кальция CaC_2 :



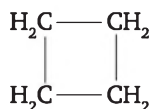
Ацетилен находит широкое применение в органическом синтезе и для создания очень горячих пламен при его сжигании в смеси с кислородом. Такие пламена, получаемые в специальных горелках, используют при резке и сварке металлов.

Циклические углеводороды делятся на алициклические и ароматические. Алициклические углеводороды можно рассматривать как продукты замыкания концов алифатических цепей. Ароматические углеводороды содержат в своем составе особую, только им присущую группировку из нескольких атомов углерода, включающую систему общих π -связей. Чаще всего такая группировка содержит шесть атомов углерода.

Связанные друг с другом тетраэдры $-CH_2-$ могут вращаться вокруг связей $C-C$, а сами связи — изгибаться, поэтому кроме цепей из атомов углерода могут существовать и замкнутые циклы. Содержащие такие циклы углеводороды называются алициклическими. Например,



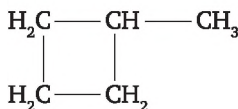
бутан



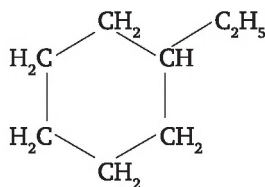
циклобутан

В цикле могут быть не только простые, но и двойные, тройные, сопряженные двойные связи и т. д. Соответственно различают циклоалканы, циклоалкены, циклоалкины, циклодиены и т. д. При замыкании цикла теряется два атома водорода, поэтому общая формула циклоалканов C_nH_{2n} , т. е. они изомерны алкенам. Точно так же циклоалкены изомерны алкинам.

Атомы водорода в цикле могут быть заменены на различные радикалы:



метилциклобутан



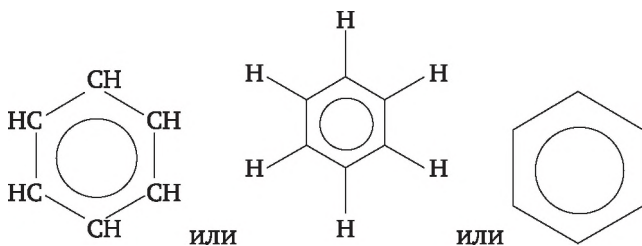
этилциклогексан

Из циклических углеводородов находит применение циклогексан как один из инертных, неполярных неводных растворителей, который хорошо растворяет неполярные органические вещества.

Среди циклических соединений имеются вещества, заметно отличающиеся от остальных по свойствам. В частности, большинство из них имеет характерный запах. Название «ароматические» перешло и на углеводороды, из которых образованы эти соединения. В ароматических углеводородах атомы углерода, находящиеся в состоянии sp^2 -гибридизации, имеют три эквивалентные sp^2 -орбитали, направленные к вершинам равностороннего треугольника. В этом состоянии атомы образуют плоскую систему σ -связей, реализуемую, например, в графите, а не участвующие в гибридации p -орбитали и находящиеся на них электроны образуют систему π -связей, расположенную по обе стороны от плоскости. Вернитесь, пожалуйста, еще раз к рис. 24.2, вспомните структуру и электронное строение графита и убедитесь, что наличие трех равноценных орбиталей каждого атома углерода приводит к сетке, состоящей из шестичленных колец.

Ароматические углеводороды представляют собой как бы «кусочки» графитной сетки, в которых разорванные связи соединены с атомами водорода, причем система π -связей сохраняется в каждом таком «кусочке». Наиболее типичным представителем ароматических углеводородов является бензол C_6H_6 .

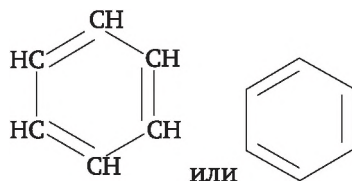
Молекула бензола изображается в виде шестичленного кольца, а кружок в его середине символизирует общую систему π -связей. Вся эта шестичентровая система называется бензольным кольцом:



Атомы водорода в бензоле могут замещаться на различные углеводородные радикалы или другие функциональные группы при сохранении основной скелетной структуры самого кольца.

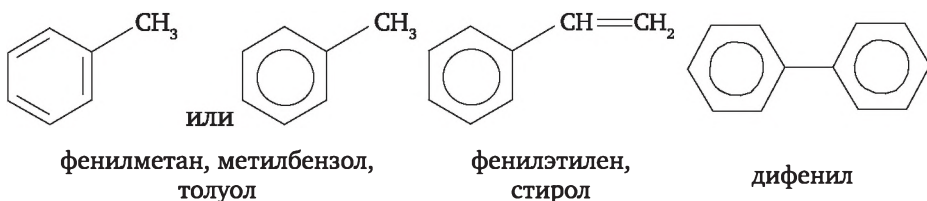
Особые свойства бензола: равноценность всех атомов водорода, большое число реакций, идущих без разрыва кольца, отсутствие тенденции к присоединению частиц при явной ненасыщенности молекулы — долго оставались загадкой для химиков.

Первую удовлетворительную структуру молекулы бензола предложил А. Кекуле в 1865 г. Он представил бензольное кольцо как систему сопряженных связей — трех простых и трех двойных:



В настоящее время доказано, что все шесть связей в бензольном кольце абсолютно одинаковы и система π -связей распространяется одинаково по всему кольцу, однако представление Кекуле оказалось столь удобным, что до сих пор используется в литературе.

Замещение одного или нескольких атомов водорода в бензоле на алифатические радикалы приводит к образованию многочисленных углеводородов ароматического ряда. Радикал бензола C_6H_5 называется фенил и изображается обычно без указания всех атомов, просто как кольцо:



Помимо бензола существуют и конденсированные ароматические углеводороды, например,



Ароматические углеводороды получают при коксовании (нагревании без доступа воздуха) каменного угля. Большие количества бензола и других ароматических углеводородов получают при термическом каталитическом превращении алканов.

Бензол, его гомологи, а также другие ароматические углеводороды широко используются при синтезе самых разных практически важных продуктов: красителей, лекарственных препаратов, пахучих и взрывчатых веществ.

Итак, сочетание в одной молекуле алифатических радикалов, кратных связей, циклических и ароматических структур, возможность различных комбинаций одних и тех же фрагментов (изомерия) приводят к тому, что число представителей только этого класса — углеводородов — оказывается невероятно велико.

Рассмотрим теперь вкратце другие классы соединений, свойства которых определяются наличием той или иной функциональной группы.

Галогензамещенные RГал получают при непосредственном взаимодействии углеводов с галогенами или спиртов с галогенводородами. Это весьма реакционноспособные соединения, которые широко распространены в органическом синтезе как промежуточные вещества. Некоторые хлорпроизводные служат растворителями: CCl_4 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ и др. Фторхлорпроизводные — хладоны — применяются в холодильных установках и домашних холодильниках. Важным синтетическим полимером является фторопласт, или тефлон, получаемый полимеризацией тетрафторэтилена C_2F_4 . Многие ароматические галогенпроизводные находят применение для борьбы с болезнями и вредителями растений.

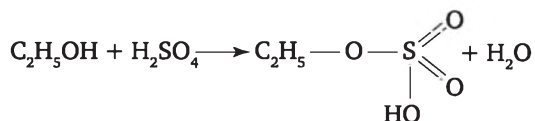
Спирты R—OH можно рассматривать как продукты замещения одного из атомов водорода в воде на углеводородные радикалы. Название спирта составляется из названия углеводорода и суффикса -ол. Например, CH_3OH — метанол, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ — этанол. Низшие (т. е. имеющие самые короткие радикалы) спирты смешиваются с водой во всех отношениях, являются хорошими растворителями, подобно воде образуют водородные связи в жидком состоянии, как и вода, проявляют амфотерные свойства.

При реакции со щелочными металлами они способны образовывать солеобразные вещества — алкоголяты (аналоги щелочей):

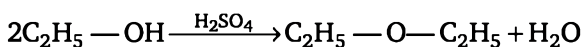


т. е. гидроксильная группа в спиртах обладает некоторой кислотной функцией. Эта функция гораздо более отчетливо выражена в фенолах — ароматических спиртах, которые ведут себя уже подобно слабым кислотам. Например, простейший фенол $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ известен в обиходе под названием карболовой кислоты (карболки) и применяется как сильное антисептическое средство.

В то же время спирты реагируют с кислотами. Например, при взаимодействии этилового спирта с серной кислотой образуется ее моноэтиловый эфир:



Спирты в подобных реакциях выступают в роли очень слабого основания, моноэтиловый эфир серной кислоты легко гидролизуется, и реакции такого типа обратимы. Кроме того, в зависимости от температуры и концентрации реагентов возможно отщепление воды от двух молекул спирта, тогда серная кислота играет роль водоотнимающего средства:



В этом случае образуются простые эфиры.

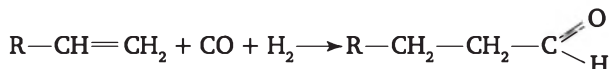
Низшие спирты — метиловый CH_3OH , этиловый $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, пропиловый $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ — широко применяются в промышленности как растворители.

Простые эфиры R—O—R — продукты полного замещения водорода в воде на углеводородные радикалы. Это не слишком активные вещества. Диэтиловый эфир $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, или просто эфир, — легколетучая горючая жидкость, используемая как растворитель.

Еще два класса соединений отвечают тому случаю, когда атом кислорода стоит не в цепи, а присоединен к одному атому углерода двой-

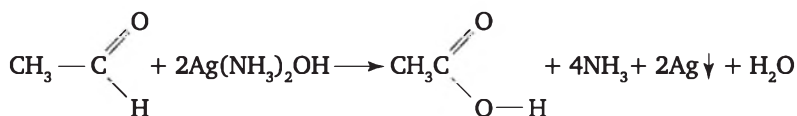
ной связью (карбонильная группа $\text{—C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \end{smallmatrix}$). Это класс альдегидов с группировкой $\text{R—C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{smallmatrix}$ и класс кетонов R—CO—R .

В технике альдегиды получают, действуя под давлением при нагревании и в присутствии кобальтового или никелевого катализатора смесью $\text{CO} + \text{H}_2$ на алкены:



В качестве промежуточных веществ в этой реакции образуются карбонилы и гадрокарбонилы кобальта или никеля (см. параграф 31.8).

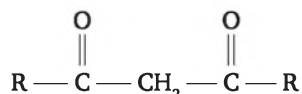
Альдегиды легко окисляются с образованием соответствующих кислот, в частности, при действии аммиачного раствора оксида серебра — комплексного соединения, получаемого в результате реакции избытка раствора аммиака со свежесажженным оксидом серебра:



Реакция идет достаточно медленно, и серебро выделяется не в виде осадка по всему объему, как это обычно бывает при быстрых реакциях с участием ионов, а в виде зеркального слоя на стенках сосуда. Эта реакция, исключительно характерная для альдегидов, так и называется — реакция серебряного зеркала.

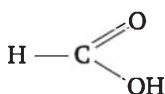
Альдегиды, особенно формальдегид $\text{H—C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{smallmatrix}$, широко используются при получении пластмасс.

В одной молекуле может содержаться и более одной альдегидной или кетонной группировки. Существуют диальдегиды, дикетоны и более сложные соединения. Например, β -дикетоны (буквы α , β , γ указывают на взаимное расположение карбонильных групп: α — рядом, β — через один атом углерода и т. д.), имеющие строение

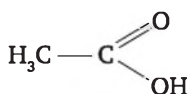


интересны тем, что наличие двух особо расположенных атомов кислорода делает их бидентатными лигандами, способными образовывать хелаты в процессах комплексообразования (см. параграф 30.6).

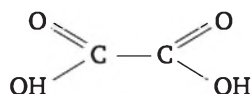
Карбоновые кислоты — соединения, в состав которых входит карбоксильная группа $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—OH}$. Это, например, одноосновные муравьиная и уксусная кислоты, двухосновная щавелевая кислота:



метановая
(муравьиная) кислота



этановая
(уксусная) кислота



этандиовая
(щавелевая) кислота

Карбоновые кислоты — важные промежуточные продукты органического синтеза, многие из них играют существенную роль в процессах жизнедеятельности. Кислоты с нормальными алкильными радикалами — слабые, но введение в радикал сильноэлектроотрицательных заместителей приводит к значительному увеличению силы кислоты. Это хорошо видно на примере констант диссоциации хлорзамещенных уксусных кислот:

CH_3COOH	CH_2ClCOOH	CHCl_2COOH	CCl_3COOH
$1,7 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-1}$

Строение карбоксильной группы благоприятствует возникновению водородных связей. Действительно, наличие атома негидроксидного кислорода способствует «перетеканию» на него отрицательного заряда и, как следствие этого, увеличению положительного заряда на водороде (рис. 24.7).

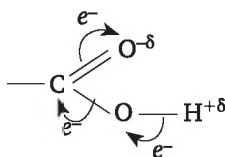


Рис. 24.7

В результате создаются условия, при которых между двумя молекулами могут возникать прочные водородные связи. Например, уксусная кислота даже при температуре кипения ($118,5^\circ\text{C}$) в газовой фазе почти полностью димеризована

$$\begin{array}{ccccccc} \text{O} & & \text{OH} \cdots & \text{O} & & \text{OH} \cdots & \text{O} & & \text{OH} \cdots & \text{O} & & \text{OH} \\ \parallel & & & \parallel & & & \parallel & & & \parallel & & \\ \text{C} & & & \text{C} & & & \text{C} & & & \text{C} & & \\ | & & & | & & & | & & & | & & \\ \text{R} & & & \text{R} & & & \text{R} & & & \text{R} & & \end{array}$$
$$(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Pb} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOPbOH} + \text{CH}_3\text{COOH}$$
$$\text{R} - \text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{OH} \end{array} \quad \text{называются сложными эфирами}^1.$$

Подобно тому как в неорганической химии обратимые реакции в равновесной системе кислота — основание — соль — вода носят разные названия — нейтрализация и гидролиз



в органической химии обратимые реакции в системе кислота — спирт — сложный эфир — вода тоже называют по-разному — этерификация и омыление:



166

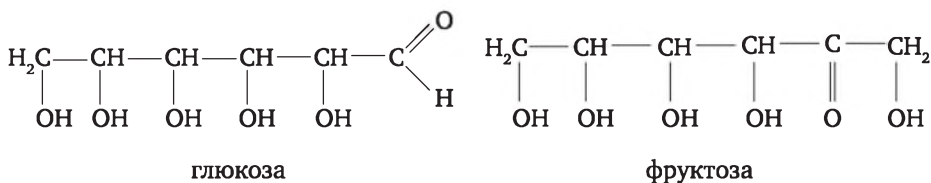
в реакциях этерификации и омыления реагируют молекулы, они идут с вполне измеримыми скоростями и являются очень удобными объектами для изучения влияния на скорость реакции не только условий, но и строения реагирующих веществ.

К классу сложных эфиров относится большое число соединений, играющих чрезвычайно важную роль в процессах жизнедеятельности: жиры, масла, сложные эфиры фосфорной кислоты, многие вещества, определяющие вкус и аромат плодов, ягод и т. д.

Пожалуй, нам пора на этом остановиться. Даже простое перечисление всех классов и наиболее характерных их представителей может занять весь остальной объем книги. Мы надеемся, что наш проницательный читатель уже догадался — если спирты и эфиры представляют собой продукты замещения водорода на углеводородные радикалы в воде, то точно так же должны существовать и продукты замещения водорода в H_2S , H_2Se , H_2Te , NH_3 , PH_3 , AsH_3 и т. д. и т. п. Если могут быть диальдегиды и diketоны, то должны быть и кетональдегиды, кетонспирты, кетонкислоты и т. д., т. е. полифункциональные соединения, включающие несколько функциональных групп.

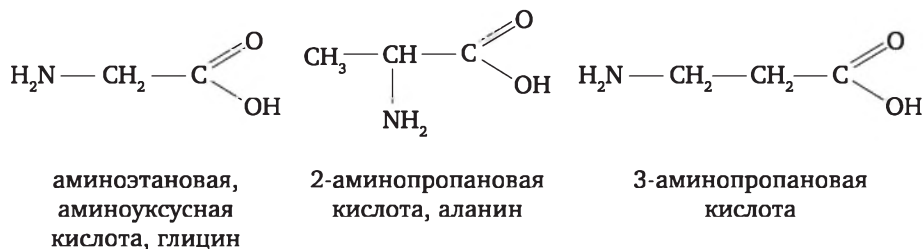
Из полифункциональных соединений упомянем два класса — углеводы и аминокислоты.

Углеводы имеют общую формулу $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_m$. Простейшие из них называются сахарами, или сахарами. В природе наиболее распространены два изомерных моносахарида $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$: альдегидспирт — глюкоза и кетонспирт — фруктоза. Каждый из этих моносахаридов содержит в своем составе пять гидроксильных и одну карбонильную группировку:



Полимерные формы глюкозы — крахмал и клетчатка — способны гидролизоваться до простых сахаров. Углеводы — важнейшие продукты природного фотосинтеза, осуществляемого растениями.

Аминокислоты содержат две функциональные группы: амино- NH_2



Подобно тому как аммиак проявляет более основные свойства, чем вода, аминогруппа проявляет гораздо более основные свойства, чем гидроксид в спиртах. Поэтому аминокислоты представляют собой исключительные по своим свойствам амфотерные соединения, способные проявлять как кислотные свойства за счет карбоксильной группы, так и основные свойства за счет аминогруппы. В частности, молекулы аминокислот могут реагировать друг с другом, образуя полимерные цепи с так называемыми пептидными связями.

Пептидная связь $\text{—NH—C}\begin{smallmatrix} \text{=O} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ образуется при взаимодействии карбоксильной и аминогруппы с отщеплением воды (рис. 24.8).

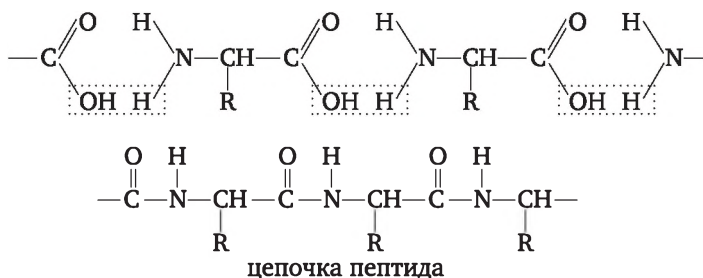


Рис. 24.8

Цепи, состоящие из нескольких остатков аминокислот, называют пептидами; из нескольких десятков или сотен отдельных аминокислот — полипептидами. Взаимодействуя между собой, полипептиды образуют белки. Обратите внимание на то, что в пептидной связи присутствуют атом водорода при азоте и атом кислорода при углероде, которые способны образовывать водородные связи, «сшивающие» полипептидные цепи.

Химики-органики продолжают синтезировать новые, все более сложные органические соединения. Многие из них не только не встречаются в природе, но и резко отличаются по свойствам от природных веществ, а потому выводятся из природного биогеофизического круговорота углерода, как это происходит, например, с полиэтиленом.

Синтезируются новые классы соединений. Так, в 1970 г. были получены первые представители класса краун-эфиров — гетероциклических соединений, содержащих от восьми атомов углерода, лежащих в одной плоскости, и от четырех атомов кислорода, которые расположены по одну сторону от этой плоскости и образуют как бы зубцы короны (англ. *crown* — корона). Краун-эфиры оказались чрезвычайно интересными лигандами, образующими прочные комплексные соединения с ионами щелочных металлов.

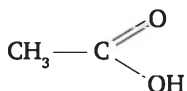
Итак, органическая химия — это громадная и своеобразная область современной химии, и мы фактически лишь упомянули о ней. Но так же как мы постарались понять, почему именно атом углерода оказался

в основе органической молекулы, точно так же нам следует рассмотреть, что дает органическая химия для общехимических представлений, для общей химии. В этом отношении наиболее важны три аспекта.

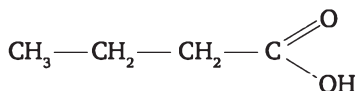
I. На основе органических соединений А. М. Бутлеровым в 1861 г. была предложена и в последующие 10 лет детально разработана теория химического строения. Две идеи лежат в ее основе, и до сих пор они играют важную роль в формировании общехимических представлений.

Это, во-первых, идея о том, что химические свойства вещества определяются не только его качественным и количественным составом, но и взаимным расположением атомов в молекуле, т. е. ее структурой. Во-вторых, что свойства атомов или функциональных групп, входящих в состав молекул, не остаются неизменными, а подвержены влиянию других атомов и групп, находящихся в этой молекуле, т. е. идея о взаимовлиянии атомов, радикалов и функциональных групп. Именно органические соединения предоставили Бутлерову и его последователям богатые возможности предсказать свойства изомеров, синтезировать их и сопоставить теоретические предсказания с экспериментом. В частности, в одной из первых работ Бутлеровым было предсказано существование двух изомеров состава C_4H_{10} , а затем оба они были синтезированы и показано различие их свойств.

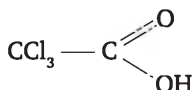
Органические вещества предоставляют уникальные возможности проследить за взаимным влиянием атомов и групп в молекулах. Вспомните, как введение атомов хлора влияет на кислотные свойства хлорзамещенных уксусных кислот. Но ведь можно поступить иначе: не увеличивать число атомов хлора, а увеличивать длину радикала и таким образом «отодвигать» атом хлора от карбоксильной группы:



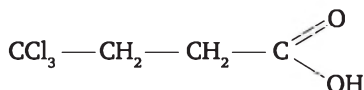
$$K = 1,8 \cdot 10^{-5}$$



$$K = 1,5 \cdot 10^{-5}$$



$$K = 2 \cdot 10^{-1}$$



$$K = 6,2 \cdot 10^{-5}$$

Чем дальше атом хлора, тем меньше его влияние. Можно ввести между атомом хлора и карбоксильной группой двойную или тройную связь, «вставить» бензольное кольцо, заменить линейную цепь на разветвленную и т. д., и в большинстве случаев, измеряя константы диссоциации таких замещенных кислот, можно получить количественную характеристику влияния атома хлора на диссоциацию водорода карбоксильной группы. Естественно, что аналогично может быть прослежено влияние между самыми разными атомами и группами. Все это дает чрезвычайно важный материал для понимания влияния не только

пространственной структуры, но и электронного строения на свойства химических соединений, т. е. для формирования общехимических представлений.

Сформулированные и развитые на примере органических веществ идеи и принципы химического строения были в значительной степени использованы затем в химии комплексных соединений (см. параграф 30.2).

II. Органические вещества — это соединения с ковалентным характером связи, и мы с полным основанием можем говорить о молекулах органических соединений. Взаимодействие молекул с прочными ковалентными и не слишком полярными связями характеризуется достаточно большими энергиями активации, и реакции между органическими соединениями протекают, как правило, медленнее, чем в большинстве неорганических систем. Более того, во многих случаях удастся выделить все или почти все промежуточные вещества, определяющие механизм реакции. Именно поэтому основные представления о кинетике и особенно о механизмах химических реакций связаны с реакциями органических соединений.

Широкие возможности влияния на реагирующий атом или группировку, возможности изменения их реакционной способности, наряду с возможностями выделения или, в крайнем случае, точного установления промежуточных продуктов — все это делает реакции органических веществ чрезвычайно удобными объектами для изучения механизмов химических реакций, изучения роли и механизма действия катализаторов.

III. Используя представления о химическом строении и взаимовлиянии атомов в молекулах органических соединений, можно синтезировать вещества с заранее заданными свойствами. В этом отношении важны три направления:

1) синтез природных или принципиально новых веществ с нужными потребительскими свойствами — лекарств, красителей, душистых веществ, полимерных материалов;

2) синтез соединений, с помощью которых на максимально простых объектах можно моделировать процессы, протекающие в живой природе. Например, было показано, что такие важные биологические объекты, как гемоглобин, хлорофилл, витамин B_{12} , некоторые ферменты близки по химическому строению и являются комплексными соединениями металлов с особыми органическими лигандами. Было синтезировано гетероциклическое соединение — порфин, представляющее собой основу органической части этих веществ (рис. 24.9).

Ведется широкое исследование свойств комплексов металлов с порфином и его производными — порфиринами — с целью выяснения влияния природы радикалов R_1 — R_8 на биохимические свойства таких систем;

3) синтез соединений, используемых в качестве лигандов с набором специальных свойств в процессах комплексообразования, особенно в химии переходных металлов. Так, применение в качестве лигандов

β -дикетонов позволило получить легколетучие хелатные комплексные соединения лантаноидов $M(\beta\text{-дикетон})_3$, что крайне важно для технологии разделения этих элементов. Сегодня химия комплексных соединений переходных металлов с органическими лигандами — одна из наиболее бурно развивающихся областей химии.

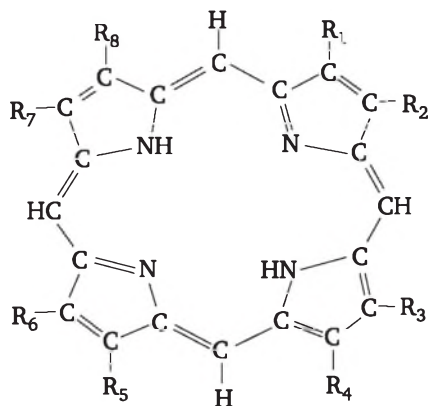


Рис. 24.9. Порфиноподобная структура:

ион металла, помещенный в центр такой структуры, может взаимодействовать по донорно-акцепторному механизму со всеми четырьмя атомами азота.

Радикалы $R_1—R_8$ могут быть одинаковыми или разными. В самом порфине все радикалы R представляют собой просто атомы водорода

Итак, химическое строение и взаимовлияние атомов, механизмы химических реакций и создание органических реагентов для неорганического синтеза — вот три основные из многих путей, по которым органическая химия включается в систему общехимических представлений. В разных разделах нашего учебника мы уже обращались к органическим соединениям для иллюстрации общих положений, мы будем продолжать это делать и дальше.

24.10. Полиядерные соединения кремния. Силикаты и силиконы

Кремний — один из двух основных элементов земной коры. Мы не будем обсуждать, почему именно кремний оказался на втором месте после кислорода по содержанию в земной коре, и сразу обратимся к вопросу, почему столь велико разнообразие силикатов. Известно около 500 различных природных силикатов, но выделить в свободном состоянии те кислоты, производными которых они являются, так и не удалось. Любая попытка перевода силикатов в раствор оканчивается полным их разложением и выделением гидратированного диоксида кремния. Многочисленные исследования, проведенные рентгеноструктурным и другими структурно-чувствительными методами анализа, показывают, что силикаты представляют собой сложные координационные системы, существующие только в твердом состоянии.

Если рассматривать свойства и строение оксидов и гидроксопроизводных элементов третьего периода — Cl, S, P, то можно легко установить две тенденции. Во-первых, склонность к тетраэдрической координации кислорода вокруг атомов этих элементов и, во-вторых, тенденция к уменьшению числа кратных связей в гидроксидах по сравнению с оксидами, что выражается в нарастании экзотермического эффекта реакции гидратации оксидов с образованием кислот в ряду Cl, S, P.

Картина резко меняется при переходе от фосфора к кремнию: та ситуация, которая достигается только в анионах ClO_4^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} — т. е. тетраэдр из атомов кислорода и одинаковая кратность связей Э—О, — существует уже в координационной решетке SiO_2 . Именно поэтому гидратация SiO_2 не дает выигрыша в энергии и кремниевые кислоты не существуют. Но в то же время объединение тетраэдров SiO_4 возможно в самых разных координационных структурах. Такие структуры и получили общее название силикатов.

Простейшей структурной единицей в силикатах является ион SiO_4^{4-} в минералах группы оливина, например Mg_2SiO_4 , Fe_2SiO_4 , и продуктах их взаимного изоморфного замещения $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$.

Объединившись вершинами, два тетраэдра SiO_4 дают ион $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ (вспомните: пирокислоты $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, гипотетическая пирокремниевая кислота $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ — из этого ряда). В природе такая структура встречается редко, например в минерале тортвейтите $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Дальнейшее увеличение числа структурных единиц SiO_4 в координационной решетке может приводить к самым разным реально существующим структурам: циклическим, линейным, плоскостным, объемным. Во многих случаях наряду с силикатными группировками в минералах содержатся и некоторые другие анионы — чаще всего гидроксид и фтор.

Из силикатов с циклическими анионами упомянем берилл $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{Si}_6\text{O}_{18})$. В кристаллической решетке собственно берилла, имеющего желтоватую окраску, часть ионов алюминия может быть замещена на другие трехзарядные катионы. Так, примесь хрома придает кристаллам густую травянисто-зеленую окраску; такие бериллы называются изумрудами и ценятся дороже алмаза. Примесь Mn^{3+} придает им розовую окраску (воробьевит), а наличие Fe^{2+} вместо Be^{2+} — зеленовато-голубую (аквамарин).

Соединяясь друг с другом, тетраэдры SiO_4 образуют бесконечные цепи различной структуры (рис. 24.10). Минералы с такими линейными макроанионами легко расслаиваются на волокна (асбест). Если тетраэдр SiO_4 соединен с другими тетраэдрами тремя вершинами, то образуются плоские макроанионы. К минералам такого строения относится, например, тальк, а также различные по составу слюды.

Здесь следует обратить внимание читателя вот на какое обстоятельство. Чем больше тетраэдров SiO_4 объединены в объемный макроанион, тем ближе он по составу к SiO_2 , так как соединение тетраэдра SiO_4 с другими тетраэдрами всеми четырьмя вершинами приводит к кварцу. Природа расширила возможности образования различных

по форме и по характеру структур тем, что часть атомов кремния в них замещается на атомы алюминия, у которого на один электрон меньше, чем у атома кремния. При таком замещении атомов в тетраэдрическом элементе отрицательный заряд кислорода оказывается нескомпенсированным и образующаяся объемная структура приобретает свойства макроаниона.

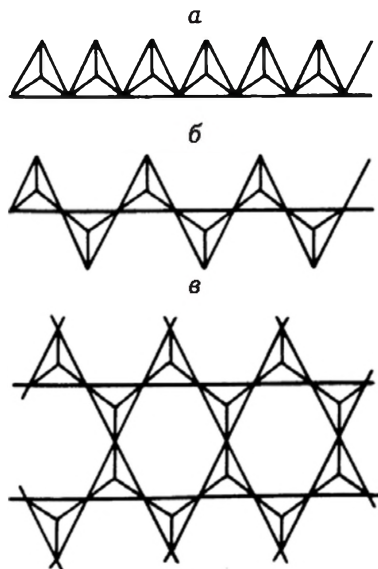


Рис. 24.10. Линейные (а и б) и плоскостной (в) макроанионы силикатов, образованные тетраэдрами SiO_4

Соединения, в которых сложные анионы содержат не только атомы кремния, но и атомы алюминия, называются алюмосиликатами.

Алюмосиликатный анион в общем виде может быть записан как $(\text{Al}, \text{Si})\text{O}_2$. Если такая макрочастица не содержит алюминия (SiO_2), ее заряд равен нулю. Если она не содержит кремния (AlO_2), то несет заряд -1 на каждый атом алюминия. Так, обычный полевой шпат (ортоклаз) имеет формулу $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$. Структура $\text{Si}_4\text{O}_8 = 4(\text{SiO}_2)$ не несет заряда. Замена в ней одного атома кремния на атом алюминия придает всей системе заряд -1 . При замене двух атомов анион $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8^{2-}$ будет иметь заряд -2 , как это имеет место в анортите $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$.

В качестве катионов в силикатах и алюмосиликатах выступают одно-, двух- и трехзарядные ионы самых разных металлов. Сосуществование их в тех или иных сочетаниях в значительной степени определяется не химическими свойствами, а размерами ионов, которые должны соответствовать пустотам внутри силикатного или алюмосиликатного каркаса. В свою очередь размеры этих пустот (вспомните, в частности, параграф 7.1 — пустоты в КПУ и ГПУ) определяются соотношением числа атомов кремния и алюминия в каркасе и характером взаимодействия структурных элементов SiO_4 и AlO_4 .

В трехмерных каркасах число таких пустот велико, и зачастую в решетке макроаниона они образуют систему микропор. Энергия взаимодействия анионного каркаса (макроаниона) с катионами определяется прежде всего тем, насколько «удобно» помещаются эти катионы в пустотах структуры, и в меньшей мере — зарядом и химической природой катионов. Вследствие этого замещение одних катионов другими сопровождается лишь весьма незначительными изменениями термодинамических свойств таких твердых фаз, и равновесие ионов в решетке с ионами в растворе, окружающем решетку, определяется, во-первых, соотношением размеров ионов и пор и, во-вторых, соотношением концентраций ионов данного вида в решетке и в растворе.

Валентно-ненасыщенные атомы кислорода в структуре алюмосиликатов легко взаимодействуют с ионами водорода, образуя на внешней поверхности частиц и на внутренней поверхности пор и пустот гидроксидную оболочку, которая, в свою очередь, водородными связями удерживает большое число молекул воды. Все это делает пористые алюмосиликатные структуры (так называемые цеолиты) прекрасными ионообменными материалами и адсорбентами, о чем мы уже говорили в параграфе 9.2.

Практическое использование силикатов началось на заре современной цивилизации — в каменном веке. Уже на самых ранних стадиях своего развития человечество наряду с естественными стало широко использовать искусственные силикаты. Прежде всего это была керамика, а затем стекло и цемент. Поскольку силикаты существуют только в виде твердых фаз, их превращения и синтез определяются твердофазными реакциями и поэтому, как правило, происходят при высоких температурах (мы обсуждали в параграфе 7.8).

В основе производства керамики лежит процесс спекания естественных силикатов. Керамические изделия формируют из влажной массы, состоящей в основном из трех компонентов: каолина $\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$, кварца SiO_2 и полевого шпата $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$. Изделия высушивают и подвергают обжигу, т. е. нагревают до высокой температуры. Готовое изделие сохраняет при этом заданную форму. Этот факт указывает на то, что в процессе спекания хотя бы часть твердой фазы остается неизменной. Изучение структуры керамики показало, что в результате обжига происходит потеря химически связанной воды каолином и плавление эвтектических смесей на основе полевого шпата. Образующаяся при этом стекловидная масса заполняет поры частиц твердой фазы и пространство между ними, придавая тем самым изделию необходимую прочность.

При производстве высококачественного фарфора указанные выше компоненты берутся максимально чистыми и тонкодисперсными. Обжиг фарфора ведут при 1400—1500°C. В этих условиях каолин практически полностью теряет воду и переходит в муллит $(\text{Al}, \text{Si})\text{O}_2$, а расплавленный полевой шпат проникает в поры и полностью заполняет пространство между кристаллами муллита и кварца. Силами поверх-

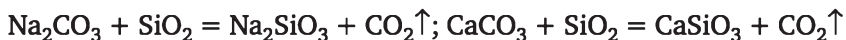
ностного натяжения, возникающими на границе твердой и жидкой фаз, кристаллические частицы сближаются, а газы, распределенные между ними, вытесняются из пор и капилляров. В результате этих взаимодействий размеры изделия несколько уменьшаются, происходит усадка, но зато плотность и механическая прочность значительно возрастают.

Строительную керамику — кирпич и черепицу — изготавливают из более крупнодисперсных компонентов — песка и глины. Обжигают ее при 900—950°C. При этом в жидкое состояние переходят лишь самые легкоплавкие эвтектические составы, которые и связывают между собой частицы кварца и каолина.

Таким образом, твердой основой всех керамических изделий являются природные силикатные и алюмосиликатные структуры, частицы которых в процессе обжига спекаются между собой, но керамическая масса на всех этапах — до обжига, во время обжига и после обжига в готовом изделии — остается гетерогенной¹.

Иначе обстоит дело при варке стекла. В этом случае материалы подбираются так, чтобы при высокой температуре образовалась однородная жидкая масса (стекломасса), из которой затем формируют нужные изделия, т. е. придают определенную форму перед застыванием. Стекло представляет собой искусственный силикат, незакристаллизовавшийся при охлаждении стекломассы. Существует множество различных по составу стекол — силикатные, боросиликатные, свинцовые и т. д. О том, что стекло представляет собой особое состояние твердого тела, мы говорили в параграфе 7.7.

Обычное оконное или бутылочное стекло получают сплавлением песка, соды и мела. Его состав отвечает следующему примерному соотношению компонентов: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$. С химической точки зрения стекло есть переохлажденный раствор SiO_2 в расплавленной смеси силикатов натрия и кальция. Образование силикатов характеризуется следующими реакциями:



которые протекают при температуре около 1000—1200°C, однако для полного растворения избыточного SiO_2 и полного удаления выделившихся газов температуру в конце варки повышают до 1500°C. Полученную массу медленно охлаждают до $\approx 700^\circ\text{C}$, и при этой температуре из нее формируют — литьем, выдуванием, прессованием и т. д. — нужные изделия.

¹ В последние десятилетия появились разнообразные новые материалы, приготовляемые по керамической технологии. Таким образом готовят огнеупорные изделия из оксидов алюминия, циркония, редкоземельных элементов; изделия из титанатов и цирконатов, применяемые в радиоэлектронике; изделия из керметов — керамико-металлических материалов, в которых тугоплавкие частицы оксидов, карбидов, нитридов соединяются более легкоплавкими металлическими фазами.

Температура плавления стекла тем ниже, чем больше содержание в нем Na_2SiO_3 ($T_{\text{пл}} = 874^\circ\text{C}$), тогда как химическая стойкость стекла по отношению к воде и кислотам тем выше, чем больше содержание в нем SiO_2 ($T_{\text{пл}} = 1600^\circ\text{C}$). Для практических целей пригодно стекло, содержащее не менее 25% растворенного несвязанного SiO_2 .

Введение различных добавок позволяет получать стекла самых различных свойств: тугоплавкие, химически стойкие, с высоким коэффициентом преломления (хрусталь), цветные стекла и т. д.

Третьим важным искусственным силикатным материалом является цемент. Он представляет собой тонкоизмельченную смесь безводных силикатов, алюминатов и алюмоферритов кальция и относится к так называемым строительным вяжущим материалам. Получают цемент прокаливанием смеси глины с карбонатом кальция. Породы, отвечающие нужному составу (мергели), встречаются в природе, но чаще смеси готовят искусственно. Тонкоизмельченную смесь прокаливают до спекания в специальных вращающихся печах при $1400\text{--}1500^\circ\text{C}$. Образующиеся комки сплавленных силикатов и алюминатов (клинкер) вновь измельчают в тонкий порошок. Полученный продукт представляет собой смесь ортосиликата кальция Ca_2SiO_4 (6—45%), основного ангидроортосиликата Ca_3SiO_5 (37—70%), основного ангидроалюмината $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (2—20%) и феррата (III) $\text{Ca}(\text{FeO}_2)_2$ (2—20%).

Как видно из данных по составу, в отличие от керамики, в которой катионы щелочных и щелочноземельных металлов практически отсутствуют, и от стекла, где силикаты натрия и кальция играют роль связывающих материалов для SiO_2 , в цементе основу составляют силикаты кальция. При затворении водой в определенном соотношении цемент образует пластичное тесто, которое на воздухе и в воде постепенно теряет подвижность и твердеет. Этот процесс связан с гидратацией и гидролизом цементных минералов и образованием коагуляционной структуры. Например, гидролиз силикатов принято представлять так:

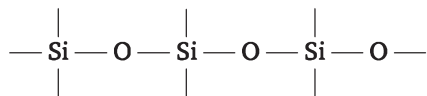


С течением времени в результате медленного процесса кристаллизации гидросиликатных составляющих происходит нарастание прочности и образование камневидного тела.

В строительстве цемент используют обычно в смеси с песком (1 ч. цемента на 3—10 ч. песка) — цементное тесто — и с гравием или щебнем — бетонная смесь. Из бетона возводят крупные монолитные сооружения, а для увеличения прочности и уменьшения вероятности растрескивания их, как правило, армируют сварным железным каркасом. Такие монолиты называются железобетонными.

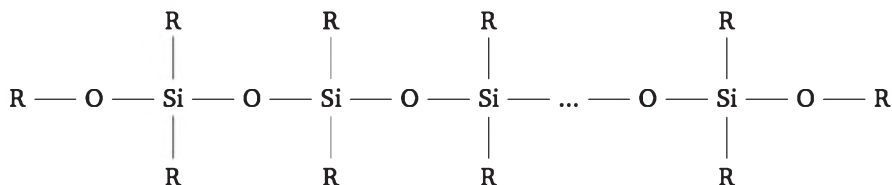
Помимо силикатного существуют и другие виды цементов: глиноземистый, расширяющийся, напрягающий, кислотостойкий, тампонажный.

Итак, силикаты представляют собой высокополимерные (полиядерные) кремнийкислородные структуры. Химическая устойчивость силикатов определяется прочностью связи Si—O, а их многообразие — возможностью образования цепочечных разветвленных структур



В соединениях кремния связи Si—Si, Si—H и Si—Гал не могут конкурировать со связями Si—O, как это имеет место в случае углерода (см. параграф 24.9), но связи Si—O и Si—C оказываются конкурентоспособными. Соединения с такими связями образуют класс кремнийорганических соединений, из которых практически важными оказались полимерные соединения — силиконы.

Силиконы представляют собой линейные или разветвленные гетероатомные цепные полимеры вида:



где R — различные углеводородные радикалы.

Связи Si—O и Si—C подобно связям C—O и C—C достаточно прочны и инертны, а большие углеводородные радикалы дополнительно экранируют их от внешних воздействий.

Гетероатомные силоксановые (кремнийкислородные) скелетные цепи подобны углеродным скелетным цепям в органических веществах; они могут быть линейными, циклическими, разветвленными, но никогда не содержат кратных связей.

Силиконы с небольшими молекулярными массами — жидкие при комнатной температуре. Их смеси называются силиконовыми маслами. Эти масла отличаются высокой термостойкостью и могут эффективно работать в качестве смазочных материалов в интервале от –60 до +160°C.

Из разветвленных силиконов получают материал, по свойствам напоминающий каучук, обладающий целым рядом полезных свойств: силиконовая резина сохраняет свои свойства в интервале температур от –50 до +200°C, является прекрасным электроизолятором, в отличие от обычной резины она гидрофобна и прозрачна. Хотя силиконовые каучуки уступают натуральному по прочности и упругости, они все шире используются в современной технике.

Еще более термостойки полисилоксаны — твердые неплавкие вещества, прекрасные электроизоляционные свойства которых сохраняются до 300°C.

Таким образом, мы видим, что элементы четвертой группы, в атомах которых число валентных электронов равно числу валентных орбиталей, обладают целым рядом весьма специфических свойств, так или иначе связанных с образованием сложных гомо- или гетерополиядерных структур.

Контрольные вопросы

1. Рассматривая свойства элементов VII, VI, V групп, мы отмечали, что степени окисления элементов в соединениях фтора и хлора, кислорода и серы, азота и фосфора сильно различаются. В четвертой группе степени окисления углерода и кремния в их соединениях практически одинаковы. Объясните этот факт.

2. Почему координационное число атома углерода в его соединениях не превышает 4, тогда как у кремния оно часто равно 6?

3. Определите, чему равно КЧ атомов и какова кратность образуемых ими связей в алмазе, графите и карбине.

4. Кристаллы алмаза и серого олова построены совершенно одинаково, но алмаз — диэлектрик, а олово обладает металлической проводимостью. Объясните этот факт.

5. Почему для кремния не существует аналога карбина?

6. Объясните, почему углерод и свинец бурно реагируют с горячей концентрированной азотной кислотой, а кремний ею пассивируется?

7. Метан можно получить при действии воды на карбид алюминия. Будет ли выделяться метан, если заменить воду на соляную кислоту, раствор щелочи, азотную кислоту?

8. В печи, нагретой до 400°C, находятся две стеклянные трубки. Через одну из них пропускают ток метана, через другую — ток стана-нана. Через некоторое время одна из трубок перестала быть прозрачной. Какая?

9. Рассмотрите, как меняется природа связи в кристаллах оксидов в ряду CO_2 — PbO_2 .

10. В один из стаканов, содержащих иодоводородную кислоту, всыпали SiO_2 , в другой — PbO_2 . Почему окраска раствора изменилась только в одном стакане?

11. Какая разница между водяным и генераторным газом?

12. В двух пробирках приготовили эквимольные смеси $\text{PbO} + \text{GeO}_2$ и $\text{PbO}_2 + \text{GeO}$. Обе пробирки нагрели. После окончания реакции состав смеси в обеих пробирках оказался одинаков. Какой это состав?

13. В четыре пробирки налиты растворы, содержащие значительные концентрации соединений кремния, германия, олова и свинца, в кото-

рых эти элементы находятся в анионной форме. Что будет наблюдаться при добавлении в каждую из пробирок раствора лакмуса?

14. Напишите уравнения реакций взаимодействия:

- 1) кремния с раствором щелочи;
- 2) гидроксида олова(II) с концентрированной азотной кислотой;
- 3) диоксида свинца с соляной кислотой;
- 4) диоксида свинца с азотной кислотой.

15. Энергии Гиббса в реакциях гидролиза всех безводных тетрагалогенидов элементов IV группы сильно понижаются. Объясните различие в поведении при взаимодействии с водой тетрагалогенидов углерода и кремния.

16. Тиоугольная кислота может быть получена в чистом виде. Напишите уравнения реакций, которые должны происходить при действии на раствор тиоугольной кислоты:

- 1) раствора гидроксида натрия;
- 2) раствора азотной кислоты;
- 3) концентрированной серной кислоты;
- 4) хлорной воды.

17. Перечислите особенности строения атомов элемента № 6, которые определяют возможность существования чрезвычайно большого числа его соединений.

18. Приведите примеры двух-трех изомеров алкана, алкена, алкина, циклоалкана, циклоалкена, циклоалкина, содержащих пять атомов углерода.

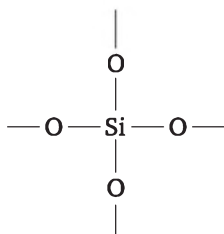
19. В чем сходство и в чем различие между реакциями гидролиза и омыления?

20. Что такое «пептидная связь»?

21. Какие идеи лежат в основе теории химического строения А. М. Бутлерова?

22. Чем обусловлено многообразие силикатных структур?

23. Представив проекцию тетраэдра SiO_4 на плоскость в виде



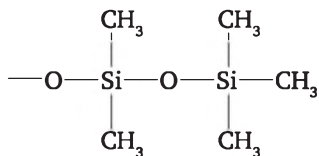
изобразите строение линейного и циклического анионов, содержащих шесть атомов кремния.

24. В чем принципиальное различие в технологии изготовления изделий из стекла и керамики?

25. Рассмотрите реакции, протекающие на поверхности стекла, погруженного в воду, в раствор кислоты или в раствор щелочи.

26. Почему цемент необходимо изготавливать в виде тонкодисперсного порошка, а при производстве бетона в массу добавляют крупные частицы — гравий?

27. Используя данные об энергии связей, объясните, почему системы связей $\text{SiH}_3-(\text{SiH}_2)_n-\text{SiH}_3$ или $\text{SiH}_3-\text{O}-\text{SiH}_3$ неустойчивы, а системы связей



могут существовать.

Глава 25

ЭЛЕМЕНТЫ III ГРУППЫ

На первый взгляд кажется, что между элементами III и IV групп должно быть больше сходства, чем различия: ведь первая вакантная орбиталь в невозбужденных атомах появляется у элементов IV группы, а у элементов III группы их число просто увеличивается до двух.

В действительности различие в свойствах элементов очень велико, и обусловлено оно тем, что в атомах элементов IV группы число электронов равно числу валентных орбиталей и при sp^3 -гибридизации в образовании связей используются и все электроны, и все орбитали. В атомах элементов III группы число валентных электронов уже меньше числа валентных орбиталей и вакантные орбитали существуют не только в невозбужденных атомах, но и в атомах, полностью использовавших свои электроны для образования связей. Это означает, что после образования трех ковалентных связей атомы элементов III группы, сохраняя вакантную орбиталь, остаются еще координационно-ненасыщенными.

В основном состоянии атомы элементов III группы имеют конфигурацию ns^2np^1 с одним неспаренным электроном и двумя вакантными p -орбиталями. В соединениях, как правило, атомы находятся в состоянии, sp^2 - или $5p^3$ -гибридизации с одной вакантной p - или sp^3 -орбиталью. Участие этой орбитали в донорно-акцепторном взаимодействии позволяет увеличиваться координационному числу атомов до четырех. Начиная с алюминия, в атомах появляются d -орбитали, с их участием КЧ может повышаться до шести, что особенно характерно для тяжелых элементов Ga, In, Tl.

Координационная ненасыщенность атомов, образующих три связи, и наличие низких по энергии вакантных орбиталей приводит к тому, что, за исключением бора, в простых веществах элементов осуществляется металлическая связь.

В природе эти элементы встречаются только в виде соединений, причем алюминий является наиболее распространенным металлом земной коры. Его содержание оценивается в 9% (по массе) и уступает только кислороду и кремнию. Основная масса алюминия сосредоточена в уже упоминавшихся алюмосиликатах.

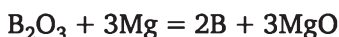
Из собственных минералов наиболее важен боксит $AlO(OH)$ — основное сырье для получения алюминия в промышленности.

Содержание бора в природе во много раз меньше, чем алюминия, — всего $3 \cdot 10^{-4}\%$ (по массе). Он встречается в основном в виде буры

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, борной кислоты H_3BO_3 или боросиликатов. Остальные элементы относятся к редким (In, Tl) и рассеянными (Ga) и самостоятельных минералов практически не образуют.

25.1. Получение и физические свойства

Наибольшее значение из элементов III группы имеет алюминий — один из основных конструкционных металлов. Его получают, подвергая электролизу раствор оксида алюминия в расплавленном криолите — гексафторалюминате натрия $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ (см. параграф 18.6). Бор получают восстановлением B_2O_3 магнием



или термическим разложением галогенидов — BBr_3 или BI_3 .

Остальные элементы получают электролизом растворов их солей.

Основные физико-химические характеристики простых веществ приведены в табл. 25.1.

Таблица 25.1

Физико-химические свойства элементов III группы

Величина*	B	Al	Ga	In	Tl
Энергия ионизации атомов I_1 , эВ (кДж/моль)	8,3 (800)	6,0 (578)	6,0 (578)	5,8 (559)	6,1 (588)
Сродство атомов к электрону, эВ (кДж/моль)	0,3 (29)	0,2 (19)	0,4 (38)	0,2 (19)	0,3 (29)
Электроотрицательность	2,0	1,5	1,8	1,5	1,5
Орбитальный радиус атома, нм	0,078	0,131	0,125	0,133	0,132
Энтальпия атомизации, кДж/моль	561	329	273	238	181
Температура плавления, °C	2075	660	30	157	304
Температура кипения, °C	3700	2520	2200	2020	1470

*Стандартное состояние — кристаллы

25.2. Химические свойства

Характер изменения химических свойств при переходе от элементов IV группы к III определяется уменьшением заряда ядра, а значит, уменьшением потенциалов ионизации и нарастанием металлических свойств.

Бор. Подобно углероду и кремнию бор склонен образовывать ковалентные связи, так как сумма трех потенциалов ионизации бора столь велика (6780 кДж/моль); что образование иона B^{3+} практиче-

ски исключается. Недостаток электронов, избыток валентных орбиталей и большая энергия взаимодействия электронов с ядром приводит к тому, что в простом веществе реализуется совершенно особый, только для бора характерный тип структуры. Основную роль при ее образовании играют многоцентровые двухэлектронные связи.

Наиболее устойчивая координационная система возникает в многограннике, называемом икосаэдром. Икосаэдр представляет собой правильный двадцатигранник с 12 вершинами, в которых расположены атомы бора (рис. 25.1).

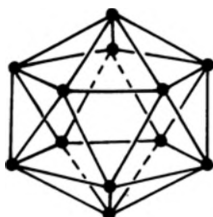


Рис. 25.1. Икосаэдр из атомов бора — структурный фрагмент кристаллического бора

В кристалле бора такие структурные единицы образуют систему, подобную плотной кубической упаковке шаров, в которой икосаэдры связаны между собой ковалентными связями. В результате образуется координационная система с многоцентровыми связями. Нечто подобное реализуется в случае фуллеренов (см. параграф 24.2).

Естественно, что кристаллический бор, подобно алмазу и графиту, весьма химически инертен при комнатной температуре. При стандартных условиях бор реагирует лишь со фтором. Кислород, галогены, кислоты, в том числе концентрированная азотная, царская водка и плавиковая кислота, так же как и щелочи, не действуют на бор. При кипячении он медленно окисляется азотной кислотой и реагирует со щелочами. Однако при высоких (800—1000°C) температурах бор энергично реагирует с большинством элементов, образуя оксид B_2O_3 , галогениды $BHal_3$, нитрид BN, а также многочисленные соединения с металлами — бориды.

В отличие от настоящих «-идов», бориды представляют собой сложные координационные системы, не соответствующие обычным стехиометрическим соотношениям между элементами (ZrB_2 , AsB_6 , ThB_4 , Ni_4B_3).

Применение бора связано с его полупроводниковыми свойствами. Нитрид бора BN находит все более широкое применение как абразивный материал, заменитель алмаза.

Алюминий. При переходе от бора к алюминию уменьшается энергия связи электронов с ядром, уменьшается потенциал ионизации и появляются доступные по энергии 3d-орбитали. В этих условиях делокализованные металлические связи обеспечивают большую общую энергию

взаимодействия атомов, чем система ковалентных связей, таких как в боре.

Алюминий в виде простого вещества представляет собой мягкий белый металл. Важные свойства алюминия — высокие теплопроводность и электропроводимость.

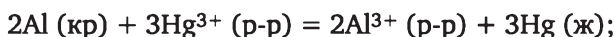
При контакте с кислородом алюминий быстро окисляется и на поверхности металла образуется слой оксида Al_2O_3 , который обладает рядом важных свойств: он очень тонок — всего несколько мономолекулярных слоев, очень тверд и прочно связан с поверхностью металла, кислород не диффундирует через него, а вода его не гидратирует. В результате слой оксида надежно защищает металл от дальнейшего окисления. Наличие такой защитной пленки приводит к высокой температуре воспламенения алюминия, а его большая теплопроводность препятствует локальному разогреву. Именно поэтому компактный алюминий практически невозможно зажечь на воздухе, несмотря на чрезвычайно большой экзотермический эффект реакции окисления:



Образование прочной защитной пленки приводит к тому, что металл пассивируется многими сильными окислителями, в частности концентрированной азотной или серной кислотой. Чем чище металл, тем прочнее защитная пленка на его поверхности.

Если же цельность защитной оксидной пленки нарушить, то алюминий быстро окислится кислородом или водой.

В частности, если алюминиевую пластинку погрузить в раствор соли ртути и процарапать ее поверхность, то происходит реакция



ртуть выделяется на поверхности металла, образуя с ним раствор (амальгаму). В этом случае оксид образуется на поверхности ртутного раствора в виде рыхлой массы, не защищающей поверхность, и металл быстро окисляется.

При стандартных условиях алюминий реагирует с галогенами Cl_2 , Br_2 , I_2 но не F_2 , который, подобно кислороду, образует прочный поверхностный слой AlF_3 . Металл легко растворяется в соляной и разбавленной серной кислотах, образуя аквакатион Al^{3+} (водн.), а также в растворах щелочей с образованием гидроксоанионов.

Во всех своих устойчивых соединениях алюминий существует в степени окисления +3. Только при высоких температурах ($> 1500^\circ\text{C}$) возможно образование низших соединений со степенью окисления +1, таких как Al_2O , AlCl и т. д.

Алюминий и его соединения находят широкое применение. Сам алюминий и сплавы на его основе используются в авиа-, авто-, судостроении, в электротехнике и при алюминотермическом восстановлении других металлов. Электропроводимость алюминия, хотя и велика, но составляет

всего около 65% от электропроводимости меди. Однако плотность алюминия ($2,70 \text{ г/см}^3$) в три раза меньше, чем меди ($8,96 \text{ г/см}^3$), поэтому при одинаковой проводимости масса алюминиевых проводов примерно в 2 раза меньше, чем медных.

Из алюминия и его сплавов делают различную тару, предметы обихода. Все шире металл используется как отделочный материал в строительстве.

Соединения алюминия широко используются в текстильной, кожевенной, бумажной и других отраслях промышленности.

Галлий. Соединения галлия во многом похожи на аналогичные соединения алюминия, но сами металлы существенно различаются. Галлий имеет неестественно низкую температуру плавления — всего $29,8^\circ\text{C}$, и небольшую крупинку металла можно расплавить, зажав между пальцами. В то же время температура кипения галлия достаточно велика — 2200°C . Этот металл имеет самый широкий температурный интервал жидкого состояния.

Галлий более реакционноспособен, чем алюминий. Он легко окисляется кислородом и галогенами, растворяется в кислотах и щелочах, образуя соединения со степенью окисления +3.

Применяется металлический галлий в специальных термометрах, а его соединения с азотом, фосфором и мышьяком — как полупроводниковые материалы.

Индий. Легкоплавкий металл с высокой реакционной способностью. При нагревании реагирует с большинством неметаллических элементов V—VII групп. В отличие от алюминия и галлия не растворяется в щелочах, т. е. его оксид не проявляет заметных амфотерных свойств.

В химии индия играют заметную роль соединения, в которых он находится в степени окисления +1, такие как In_2O или моногалогениды. Все они являются сильными восстановителями и разлагают воду с выделением водорода.

Применяется индий в легкоплавких сплавах, а его соединения — как полупроводниковые материалы.

Таллий. Это мягкий легкоплавкий металл. Подобно другим элементам 6-го периода, таллий в своих соединениях находится в более низкой степени окисления, чем это соответствует номеру группы. Для него более существенно состояние окисления +1, а не +3. Соединения Tl(I) во многом похожи на соединения тяжелых щелочных металлов. Таллий быстро окисляется на воздухе, легко реагирует с кислотами, галогенами и другими неметаллическими элементами. Подобно соединениям высших степеней окисления висмута и свинца, соединения Tl(III) — сильные окислители.

Применяется таллий в сплавах, а его соединения с элементами V группы — в качестве полупроводниковых материалов. Моногалогениды таллия — TlCl , TlBr , TlI плохо растворимы в воде, и их монокристаллы используются как специальные оптические материалы. Все соединения таллия очень ядовиты.

25.3. Соединения с водородом

Как и в предыдущих группах, прочность связи элементов III группы с водородом уменьшается сверху вниз. Соединения состава ЭН_3 известны лишь для бора и алюминия. Характер связи в этих соединениях и их свойства определяются наличием в молекулах вакантной орбитали на центральных атомах.

Электроотрицательность бора еще достаточно велика (2,01), и связь В—Н фактически ковалентна. При наличии трех связей и четырех орбиталей атом бора в ВН_3 координационно-ненасыщен и молекула ВН_3 легко присоединяет частицы, имеющие активные неподеленные пары, например молекулу аммиака, образуя достаточно прочные молекулярные соединения, в которых ковалентная связь между исходными молекулами осуществляется за счет классического донорно-акцепторного взаимодействия:



Влияние координационной ненасыщенности столь велико, что при отсутствии соответствующих партнеров-доноров молекулы гидридов элементов III группы полимеризуются. Гидрид алюминия существует в виде твердого полимера $(\text{AlH}_3)_x$, а бор, подобно углероду, образует многочисленные индивидуальные соединения — бораны.

Существование всех этих соединений обусловлено наличием в них трехцентровых двухэлектронных связей. Даже если Вы, читатель, помните, что это значит, просмотрите еще раз параграф 4.7, а еще лучше — прочитайте его внимательно.

Подобно тому как в молекулах BeH_2 или XeF_2 в методе МО образование связи можно считать обусловленным трехцентровым взаимодействием, так и в простейшей полимерной молекуле B_2H_6 характер связи проще всего понять именно с этих позиций.

В молекуле диборана два атома водорода расположены между атомами бора (рис. 25.2) и участвуют в трехцентровых взаимодействиях В—Н—В, возникающих в результате перекрывания двух sp^3 -гибридных орбиталей двух атомов бора и s -орбитали атома водорода. Как и в случаях BeH_2 и XeF_2 , из трех АО возникает три МО — связывающая, разрыхляющая и несвязывающая.

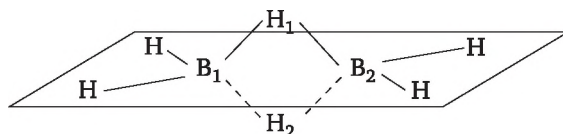
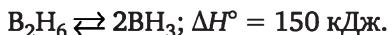


Рис. 25.2

В диборане осуществляются две такие системы связей: $\text{B}_1-\text{H}_1-\text{B}_2$ и $\text{B}_1-\text{H}_2-\text{B}_2$. Кроме того, каждый атом бора образует еще две обыч-

ные двухцентровые двухэлектронные локализованные связи. Поэтому в каждой из трехцентровых связей участвуют два электрона — один от атома бора (B_1), другой от «мостикового» атома водорода (H_1) — и вакантная орбиталь второго атома бора (B_2). Оба электрона располагаются на самой низкой, связывающей орбитали, а две другие МО остаются пустыми. Трехцентровая двухэлектронная связь менее прочна, чем двухцентровые двухэлектронные связи, и диборан при нагревании легко диссоциирует:



Помимо диборана существует большое число более сложных борводородов. Наиболее устойчивыми при обычных условиях являются B_4H_{10} , B_6H_{10} , $B_{10}H_{14}$. Все они получаются в смеси с B_2H_6 при действии фосфорной кислоты на борид магния MgB_2 . Кроме трехцентровых связей $B-H-B$ в сложных боранах реализуются трехцентровые связи $B-B-B$ и двухцентровые $B-B$. Строение многих из этих соединений отвечает как бы фрагментам икосаэдра B_{13} , в котором часть атомов бора удалена, а оставшиеся связи насыщаются атомами водорода (рис. 25.3).

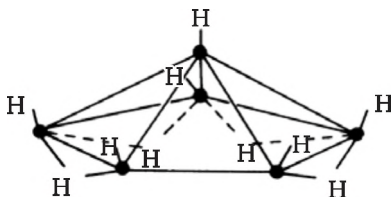


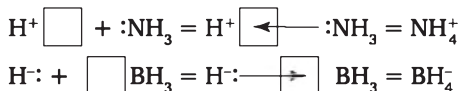
Рис. 25.2. Структура борана B_6H_{10} , которую можно рассматривать как часть икосаэдра из атомов бора

В кристаллическом гидриде алюминия — алане — трехцентровые связи образуются с участием не только s - и p -, но и вакантных $3d$ -орбиталей. В результате осуществляется sp^3d^2 -гибридизация, координационное число атомов алюминия возрастает до шести, каждый атом участвует в образовании шести трехцентровых связей и образуется объемная полимерная структура.

Термическая устойчивость гидрида алюминия невелика, и выше $\approx 100^\circ\text{C}$ он необратимо разлагается на простые вещества. Гидриды более тяжелых элементов в чистом виде не получены. Очевидно, что локализованные двухцентровые донорно-акцепторные связи между атомами элементов III группы и какими-либо донорными молекулами прочнее, чем трехцентровые двухэлектронные связи, и поэтому гидриды $ЭH_3$ охотно присоединяют донорные частицы, например молекулы NH_3 , $N(CH_3)_3$, $(C_2H_5)_2O$ и др. Наиболее важными являются продукты присоединения иона H^- . Так, в эфирных или других неводных растворах легко идет реакция



Образующийся тетрагидридоборат(III) лития — боронат лития — твердое кристаллическое вещество, имеющее ионное строение $\text{Li}[\text{BH}_4]$. По происхождению и поведению вещества, содержащие ионы BH_4^- , в известной мере подобны солям аммония:



Гидриды элементов группы III — весьма реакционноспособные вещества, при обычных условиях бурно реагирующие с водой, галогенами, часто самовозгорающиеся на воздухе:



Подобным же образом ведут себя и соединения MAlH_4 . Например, они энергично разлагаются водой:



являются сильными восстановителями и широко используются при синтезе различных органических соединений в неводных средах.

К бинарным гидридам бора примыкают и более сложные соединения с водородом, содержащие одновременно бор и углерод: карбораны, бор и азот — азобораны.

Введение атомов углерода в бороводородные скелеты повышает их устойчивость. Так, замещение двух атомов бора в икосаэдрическом скелете резко увеличивает термическую устойчивость соединения $\text{B}_{10}\text{C}_2\text{H}_{12}$ (до $\approx 600^\circ\text{C}$). На основе карборанов синтезированы некоторые полимеры, обладающие ценными свойствами. Химия гидридов бора и их производных — быстро развивающаяся область химии.

Система из атомов BN изоэлектронна системе C—C. В частности, хорошо изучено соединение боразол (аналог бензола) — ароматическое кольцо с чередующимися атомами бора и азота. Можно предполагать, что химия борорганических соединений столь же разнообразна, как и химия кремнийорганических производных, и здесь нас ждет получение многих новых веществ с интересными потребительскими свойствами.

25.4. Оксиды и гидроксопроизводные

Все элементы, за исключением таллия, при стандартных условиях образуют оксиды только одной формы — $\text{Э}_2\text{O}_3$. Для таллия, подобно висмуту и свинцу, более характерно образование низшей формы Tl_2O , а Tl_2O_3 является сильным окислителем. Низшие формы оксидов других элементов существуют только в газовой фазе при высоких температурах.

Хотя все элементы непосредственно реагируют с кислородом, оксиды получают косвенным путем, обычно термическим разложением их гидроксопроизводных. Оксид бора B_2O_3 подобно диоксиду кремния существует в виде кристаллов, построенных из тетраэдров BO_4 . Из всех оксидов для него наиболее характерно стеклообразное состояние. Оксид бора легко реагирует с водой, образуя борную кислоту H_3BO_3 — твердое вещество, заметно растворимое в воде (5 г/100 г H_2O при 20°C) и некоторых органических растворителях.

Кристаллы борной кислоты имеют слоистую структуру, в которой молекулы связаны прочными водородными связями. Частичное удаление воды ведет к образованию связей $B—O—B$, при этом в решетке чередуются плоские треугольные фрагменты BO_3 и тетраэдрические BO_4 . В результате появляется большое число полимерных анионов сложного строения, подобно тому как из простейшей формы H_4SiO_4 производятся разнообразные силикатные анионы.

Особенность борной кислоты состоит в том, что ее кислотные свойства определяются не диссоциацией с отщеплением протона, а образованием гидроксокомплекса при взаимодействии с водой:



Нормальные бораты могут быть получены лишь сплавлением борной кислоты со щелочными или основными оксидами. Как правило, они содержат полимерные анионы и отвечают простейшей формуле $M(BO_2)_n$, где M — n -зарядный катион.

Из растворов, получаемых при нейтрализации борной кислоты, кристаллизуются соли со сложными анионами; наиболее распространенной из них является бура $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$:



При действии кислот на раствор буры реакция протекает в обратном направлении с образованием солей натрия и осаждением H_3BO_3 .

Из всего сказанного очевидно, что B_2O_3 и H_3BO_3 во многом напоминают оксид и гидроксопроизводные кремния. Не случайно поэтому SiO_2 и B_2O_3 легко сплавляются, образуя боросиликатные стекла. В присутствии оксидов переходных металлов стекла окрашиваются в разнообразные цвета, и на их основе готовят цветные эмали и глазури.

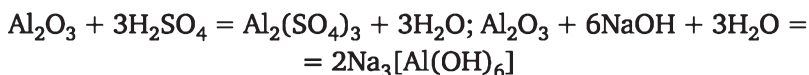
Оксид алюминия Al_2O_3 в промышленности называется обычно глиноземом. В отличие от атомного кристалла B_2O_3 кристалл оксида алюминия может быть представлен в виде ионной кристаллической решетки, в которой ионы O^{2-} образуют плотную гексагональную упаковку, а ионы Al^{3+} находятся в ее октаэдрических пустотах (см. параграф 7.1).

Кристаллический оксид алюминия имеет высокую твердость, уступая только алмазу и некоторым производным бора. В природе он встречается в виде минерала корунда, бесцветного или окрашенного различными примесями. Прозрачные кристаллы корунда, окрашенные

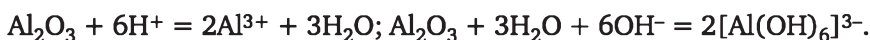
примесью хрома в красный цвет (рубин) или титана и железа — в синий (сапфир), высоко ценятся как драгоценные камни. В настоящее время налажено промышленное производство синтетических кристаллов рубина и сапфира, которые широко используются в лазерной технике.

Полученный разложением гидроксида при 300—400°C оксид растворяется в кислотах и хорошо поглощает воду, что позволяет использовать его как активный адсорбент. Прокаленный до 1000°C оксид алюминия химически инертен — он не реагирует с водой и кислотами и лишь медленно при нагревании растворяется в щелочах.

В то время как бор в водных растворах существует только в анионной форме, т. е. B_2O_3 является кислотным оксидом, Al_2O_3 проявляет отчетливые амфотерные свойства:



Поскольку подобные реакции идут при действии любой сильной кислоты или щелочи, правильнее записать их в такой форме:



Координационное число алюминия в водных растворах, как правило, равно шести. Катион $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ существует только в сильно-кислых средах при $pH \approx 0$, а анион $[Al(OH)_6]^{3-}$ — в сильнощелочных при $pH \approx 14$. При нейтрализации растворов выпадает осадок гидроксида алюминия.

Исследования растворов солей алюминия различными методами показали, что при $pH \approx 5$ и $pH \approx 9$ в растворе существуют разнообразные катионные и анионные полиядерные гидроксокомплексы, содержащие 2, 4, 8 и даже 13 атомов алюминия, например $Al_8(OH)_{26}^{4+}$. Это означает, что осадок, которому обычно приписывается формула $Al(OH)_3$, на самом деле имеет гораздо более сложное строение. В частности, он содержит неопределенное количество воды.

Если увеличивать pH кислых растворов, добавляя, например, аммиак, то выпадает осадок, близкий по составу к $AlO(OH)_3 \cdot nH_2O$, если же уменьшать pH щелочных, добавляя, например, CO_2 , то выпадает осадок, близкий к $Al(OH)_3 \cdot nH_2O$. Учитывая эту неопределенность, будем в дальнейшем для простоты приписывать формулу $Al(OH)_3$ любому свежесозданному осадку гидроксида алюминия независимо от способа его осаждения.

Гидроксид алюминия, подобно Al_2O_3 , амфотерен. Он практически нерастворим в воде и растворах аммиака, но легко растворяется в растворах кислот и щелочей.

Совершенно аналогично ведут себя оксиды и гидроксиды галлия и индия. Подобно соединениям алюминия они амфотерны и не проявляют в растворах сколько-нибудь заметных окислительных свойств. В отличие от них гидроксид $Tl(OH)_3$ нерастворим в щелочах, т. е. для

него характерны только основные свойства, хотя и они выражены достаточно слабо. Так, $\text{Tl}(\text{OH})_3$ осаждается из водных растворов уже при $\text{pH} = 2$. Гидроксид $\text{Tl}(\text{III})$ является сильным окислителем (см. параграф 25.6).

25.5. Ионы в водных растворах

Уменьшение заряда ядра атома при движении по периоду справа налево приводит к уменьшению потенциалов ионизации. При движении по группе сверху вниз общая тенденция — также уменьшение потенциалов ионизации.

В результате металлические свойства, в частности способность образовывать устойчивые катионы в растворах, появляются у все более легких элементов. Так, если в VII и VI группах только самые тяжелые элементы пятого периода — иод и теллур — образуют не слишком устойчивые катионы I^+ или I^{3+} и Te^{2+} , то в V и IV группах катионные формы возможны уже для As и Ge — элементов четвертого периода, а в III группе только бор — элемент второго ряда — не может образовывать катионные формы в водных растворах. Мы еще вернемся к этим тенденциям в параграфе 29.4.

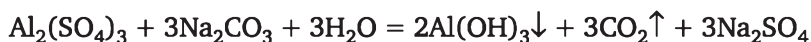
Для элементов III группы, уже начиная с алюминия, появляется возможность образования катионов Al^{3+} , стабилизируемых в кристаллах и растворах кулоновским взаимодействием с анионами или полярными молекулами воды. С большинством кислот алюминий образует устойчивые соли, которые кристаллизуются из водных растворов в виде кристаллогидратов, поскольку содержат в своем составе катион $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. Этот катион является сильной аквакислотой и в растворе диссоциирует с отщеплением протона:



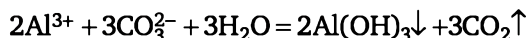
или, иными словами, подвергается гидролизу (см. разд. 17.1). Как следствие этого большинство солей алюминия, образованных слабыми кислотами, полностью гидролизуются водой. Так, в водном растворе не могут существовать соли (а точнее, не могут сосуществовать ионы) Al_2S_3 , $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$, $\text{Al}_2(\text{SO}_3)_3$ и т. д. Например, при взаимодействии с водой сульфида алюминия последний нацело разлагается:



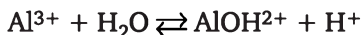
При сливании растворов карбоната натрия и, скажем, сульфата алюминия происходит реакция



или, точнее,



Аналогично ведут себя в растворах соединения галлия, индия и таллия(III). За счет гидролиза трехзарядных аквакатионов $M(H_2O)_6^{3+}$ соли сильных кислот с катионами Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Tl^{3+} при растворении в воде дают кислые растворы. Протекающий при этом процесс записывают обычно без указания молекул воды во внутренней координационной сфере аквакатионов. Например,



или



Из однозарядных катионов в водных растворах устойчив только Tl^+ . За исключением галогенидов, которые по свойствам похожи на соответствующие соединения серебра и плохо растворимы, остальные соли Tl^+ ведут себя подобно солям щелочных металлов, а $TlOH$ является сильным основанием.

Из солей металлов III группы следует упомянуть хорошо растворимые в воде хлориды, нитраты, ацетаты. Характерной особенностью сульфатов является образование квасцов — кристаллических веществ типа $M^I M^{III}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, где M^I — катион щелочного металла (чаще всего ион K^+) или NH_4^+ , а M^{III} — любой трехзарядный катион — Al^{3+} , Cr^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} и т. д. Многие квасцы кристаллизуются в виде правильных октаэдров из растворов, содержащих соответствующую смесь сульфатов.

25.6. Окислительно-восстановительные реакции в водных растворах

Хотя соединения низших степеней окисления могут быть получены для всех элементов третьей группы, но в водном растворе они диспропорционируют и устойчивы лишь состояния $M(III)$ и только для таллия — $Tl(I)$. Так, для индия стандартные потенциалы переходов в кислой среде равны (E° , В):



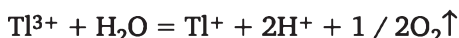
Из этих данных очевидно, что и In^{2+} и In^+ должны диспропорционировать на In^{3+} и In , который, в свою очередь, должен растворяться в кислоте с выделением водорода. Таким образом, единственным реальным превращением, претерпеваемым металлом в кислой среде, является переход в состояние M^{3+} (водн.), а в щелочной — в состояние $M(OH)_4$ или $M(OH)_6^{3-}$ хотя обычно в таблицах потенциалов для щелочной среды приводятся потенциалы перехода в форму $M(OH)_3$:

	B	Al	Ga	In	Tl
$E_{\kappa}^{\circ} M^{3+} / M, \text{ В}$	-0,87*	-1,62	-2,40	-0,34	+0,71
$E_{\text{ш}}^{\circ} M(\text{OH})_3 / M, \text{ В}$	-1,79	-2,30	-1,22	-1,00	-0,34**

* Переход $\text{H}_3\text{BO}_3 / \text{В}$.

** Переход $\text{TlOH} - \text{Tl}$.

В соответствии с положением в периодической системе для таллия более характерно состояние Tl(I) и потенциал перехода $\text{Tl}^{3+} + 2e^- = \text{Tl}$ $E_{\kappa}^{\circ} = +1,24 \text{ В}$ столь положительный, что Tl^{3+} должен окислять кислород воды, что и делает этот ион термодинамически неустойчивым в водных растворах:



Однако при комнатной температуре эта реакция практически полностью заторможена. Из значений E_{κ}° и $E_{\text{ш}}^{\circ}$ очевидно, что в кислой среде наиболее сильным восстановителем является металлический галлий, а в щелочной — алюминий, который восстанавливает, например, ионы NO_2^- и NO_3^- до аммиака (см. параграф 23.5).

25.7. Галогениды и другие бинарные соединения

При более или менее сильном нагревании, необходимом для преодоления активационного барьера, все элементы III группы экзотермически реагируют со всеми галогенами. Тригалогениды таллия при нагревании легко восстанавливаются до моногалогенидов, отщепляя галоген. Интересно отметить, что TlI_3 не является иодидом Tl(III) , а содержит полииодидный анион I_3^- и Tl^+ .

Все тригалогениды бора — легколетучие вещества с молекулярным типом кристаллической решетки. В газовой фазе это плоские треугольные молекулы с более высокой кратностью связи за счет вклада π_{p-p} -составляющей в результате взаимодействия неподеленных пар галогена и вакантной p -орбитали бора.

Фториды остальных элементов по характеру связи приближаются к ионным соединениям с высокими координационными числами атомов металлов. Это твердые, кристаллические, труднолетучие вещества.

Для остальных тригалогенидов координационная насыщенность достигается за счет димеризации. Например, в газовой фазе галогениды алюминия димерны — Al_2Cl_6 , Al_2Br_6 , Al_2I_6 . Такие молекулы включают мостиковые атомы галогенов (рис. 25.4).

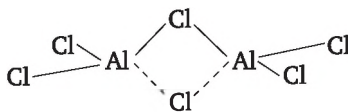


Рис. 25.4

Атом металла в состоянии sp^3 -гибридизации находится в центре несколько искаженного тетраэдра. Три орбитали образуют двухцентровые двухэлектронные связи с тремя атомами хлора, а четвертая, вакантная, взаимодействует по донорно-акцепторному механизму с неподеленной парой одного из атомов хлора второй молекулы.

При наличии других донорных частиц легко образуются ионные комплексы или молекулярные аддукты:



Одно из таких комплексных соединений Na_3AlF_6 — криолит, в котором алюминий находится в состоянии sp^3d^2 -гибридизации, — используется в процессе электролитического получения металлического алюминия.

Координационная ненасыщенность тригалогенидов бора, алюминия, галлия делает их прекрасными катализаторами ряда органических реакций.

Еще один важный класс соединений элементов III группы — кристаллические полупроводниковые вещества, продукты их взаимодействия с элементами V группы. В литературе этот класс соединений часто обозначают как $A^{III}B^V$ (соединения а три бэ пять). Нетрудно увидеть, что соединение, образованное элементами III и V групп одного периода, изоэлектронно простому веществу IV группы. Например, арсенид галлия изоэлектронен германию, а нитрид бора — углероду.

В кристаллическом состоянии соединения $A^{III}B^V$ образуют решетки, подобные алмазной, с чередующимися атомами А и В, и такие кристаллы обладают хорошими полупроводниковыми свойствами.

Нитрид бора, как и углерод, существует в двух модификациях — чешуйчатой, подобной графиту, и алмазоподобной, которая по твердости не уступает алмазу, и сверхтвердые вставки из нитрида бора находят все более широкое применение при изготовлении различных инструментов — резцов, фрез и др.

25.8. Сплавы и интерметаллические соединения

На элементах группы III мы заканчиваем рассмотрение химических свойств p -элементов. Особое место среди них занимают фтор и его окружение: кислород, сера, хлор — элементы с максимальной электроотрицательностью, образующие друг с другом типично ковалентные связи и соединения молекулярного типа. Фтор при образовании соединений может только присоединять один электрон. Антиподом фтора среди p -элементов является таллий, который может отдавать свой единственный p -электрон. По мере движения от фтора к таллию происходит ослабление связи p -электронов с ядром, уменьшение потенциалов ионизации элементов и, как следствие этого, переход от неметаллов к металлам.

Естественно, должен возникнуть вопрос: если фтор с соседними элементами образует ковалентные связи и молекулярные соединения, то как реагирует со своими соседями таллий? Или в более общей форме: как реагируют между собой металлы?

Ответ на этот вопрос будет основан на особенностях строения металлических кристаллов, и для того чтобы вспомнить, что это такое и лучше понимать дальнейшее, пожалуйста, вернитесь к общей химии и просмотрите (или перечитайте) еще раз параграфы 7.1—7.3.

Из рассмотренных нами *p*-элементов металлы составляют всего 1/3, но в целом среди элементов металлов абсолютное большинство — более 80 из 109, т. е. 4/5. Именно поэтому возникла и успешно развивается область химии, изучающая фазы с металлическими свойствами, — металлохимия.

Свойства металлического кристалла определяются в значительной мере двумя факторами — с одной стороны, характером упаковки атомов в кристаллической решетке, с другой — характером делокализации и числом электронов в зоне проводимости. Эти же факторы определяют и характер взаимодействия в сложных металлических системах, определяют особенности их поведения и разнообразие свойств.

Из всех объектов металлохимии мы упомянем лишь наиболее типичные фазы и укажем причины их образования.

Если два металла близки по свойствам, т. е. размеры их атомов отличаются незначительно (+15%), а электронные орбитали, образующие зону проводимости, и число электронов на них у обоих металлов одинаковы, то статистически беспорядочное распределение атомов в жидкой фазе сохраняется и при затвердевании расплава. Получающиеся при этом кристаллы содержат хаотически перемешанные атомы обоих элементов и представляют собой твердые растворы. Такой характер взаимодействия осуществляется, например, в системе Ag — Au — оба металла взаимно изоморфно замещают друг друга в кристалле.

Противоположный случай — атомы двух металлов близки по электроотрицательности, но заметно различаются размерами (более 15%), энергией орбиталей зоны проводимости и числом электронов в зоне. В этом случае при охлаждении расплава, в котором атомы обоих металлов распределены статистически беспорядочно, энергетически более выгодно образование двух самостоятельных фаз. Кристаллизация такого расплава идет в соответствии с общими законами растворов. Это тот случай, когда из раствора выделяется фаза чистого растворенного вещества. Как идет при этом кристаллизация, рассмотрено в параграфе 8.4, пожалуйста, посмотрите его еще раз.

Диаграмма $T_{пл}$ — состав для подобной системы Sb — Pb приведена на рис. 25.5. Если состав системы соответствует эвтектическому, то обе фазы кристаллизуются одновременно и образуют тесную смесь мелких кристаллов. Если же в расплаве преобладает один из компонентов, например сурьма, то он начинает кристаллизоваться выше $T_{эвт}$ и к моменту затвердевания всей системы в ней образуются достаточно

крупные кристаллы этого компонента, которые в твердой фазе оказываются распределенными среди мелких кристаллов эвтектики.



Рис. 25.5. Диаграмма плавления системы Sb — Pb:

если состав жидкости отвечает 13 и 87% Sb и Pb соответственно, то такой расплав при охлаждении кристаллизуется при одной температуре в виде тесной смеси мелких кристаллов эвтектики. Если же содержание сурьмы в сплаве больше, то при охлаждении такого расплава из него сначала кристаллизуется чистая сурьма, а уже потом кристаллизуется эвтектический состав. И в том и в другом случае образуются сплавы, но внутренняя структура их различна

Твердые многокомпонентные металлические системы получили название сплавов. Сплавы на основе железа, меди, алюминия, магния с добавками других металлов до сих пор служат основными конструкционными материалами в технике. Лишь в самые последние годы наметилось их вытеснение пластмассами, керамикой, стеклопластиковыми.

Очевидно, что свойства сплавов будут в значительной степени зависеть от состава и размеров отдельных кристалликов, образующих твердую фазу, т. е. от состава системы и условий ее кристаллизации. В ряде случаев быстрое охлаждение расплава (закалка) позволяет сохранить при условиях эксплуатации изделия твердые фазы, существующие только при высоких температурах. Примером тому может служить закаленная сталь (см. параграф 31.4).

При благоприятных условиях в металлических системах образуются фазы с определенным стехиометрическим соотношением компонентов. Они получили название интерметаллических соединений. Состав таких соединений весьма разнообразен, но определяется он в основном указанными выше двумя причинами — размером атомов, характером и числом электронов в зоне проводимости. Например, если радиус одного атома, скажем А, примерно в 1,26 раза больше радиуса другого атома, скажем В, то объем атома А будет в 2 раза больше, чем В. В этом случае в кристаллической решетке металла атом В займет одно место, а атом А — два. Соотношение атомов будет АВ₂. Фазы, образующиеся по такому принципу, называются фазами Лавеса. Типичным примером такой фазы может служить соединение MgCu₂.

Другая группа интерметаллических соединений называется соединениями Юм-Розери. В этих соединениях (точнее — в этих фазах) стехиометрия определяется не столько размерами атомов, сколько оптимальным числом электронов в зоне проводимости, приходящихся на один атом. Наиболее устойчивы фазы, для которых соотношение между общим числом валентных электронов и общим числом атомов равно $21 : 14$, $21 : 13$, $21 : 12$, т. е. $3 / 2$, $21 / 13$ или $7 / 4$. Число валентных электронов определяется номером группы. Примерами таких фаз могут служить три различные фазы латуни — сплава меди с цинком: CuZn ($3 / 2$), Cu_5Zn_8 ($21 / 13$) и CuZn_3 ($7 / 4$).

Далее, к сплавам примыкают так называемые фазы внедрения, которые образуются в том случае, если атомы одного из элементов по своим размерам хорошо вписываются в пустоты плотной упаковки других металлических атомов. Как правило, это фазы переменного состава, образуемые переходными металлами и легкими элементами H, B, C, N, O и сохраняющие металлические свойства, например TiH_{17} , Fe_3C , ZrB , TaN , Ti_2O . Обычно это твердые тугоплавкие вещества.

Наконец, если электроотрицательности металлов различаются достаточно сильно, образуются стехиометрические соединения, такие как Mg_2Sn , K_4Pb и др.

Контрольные вопросы

1. Укажите основные причины, определяющие различие свойств простых веществ бора (атомный кристалл) и алюминия (металлический кристалл).

2. Используя энтальпии образования оксидов бора и алюминия, рассчитайте, возможно ли получение бора алюминотермией.

3. Напишите уравнения реакций, протекающих при взаимодействии бора, алюминия и галлия с горячей концентрированной азотной кислотой.

4. При комнатной температуре Ga_2O находится в метастабильном состоянии и неустойчив по отношению к диспропорционированию, окислению и действию воды. Напишите уравнения реакций превращения Ga_2O при этих процессах.

5. Объясните, почему существует газообразный диборан, но не существует газообразного диалана.

6. Энтальпия образования аддукта $\text{BH}_3 \cdot \text{NH}_3$ и бороната аммония примерно одинаковы и составляют около -150 кДж/моль. Напишите уравнения реакций разложения и определите, какое из этих веществ должно легче разлагаться при нагревании.

7. Имеется три пробирки с концентрированными растворами соляной, азотной кислот и NaOH , а также пробирка с водой. В каждую из них всыпали небольшое количество твердого гидридоалюмината натрия. Напишите уравнения реакций, протекающих в каждой пробирке.

8. Что будет получаться при сплавлении буры со щелочью? Напишите уравнение реакции.

9. В плотной гексагональной упаковке шаров (ПГУ) число октаэдрических пустот равно числу шаров. В кристалле Al_2O_3 атомы алюминия находятся в октаэдрических пустотах ПГУ кислорода. Какая часть пустот занята?

10. Будут ли полностью идентичны осадки, полученные при действии щелочи на раствор нитрата галлия и кислоты на раствор гидроксогаллата натрия?

11. Почему невозможно получить сульфиды алюминия и галлия, действуя на растворы их солей сульфидом натрия? Напишите уравнения протекающих при этом реакций.

12. Объясните, какие особенности электронного строения приводят к тому, что температура кипения BF_3 равна -100°C , а $\text{AlF}_3 + 1280^\circ\text{C}$.

13. Из раствора, содержащего TlCl_3 и избыток KCl , кристаллизуется комплексное соединение K_3TlCl_6 . При хлорировании таллия легко образуется соединение состава Tl_2Cl_4 . Определите, в чем сходство этих двух соединений.

14. Напишите формулу четырех соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$, образуемых элементами третьего и четвертого периодов.

15. Всегда ли сплавы можно рассматривать как твердые растворы?

Глава 26

ЭЛЕМЕНТЫ I ГРУППЫ — ЩЕЛОЧНЫЕ МЕТАЛЛЫ

До сих пор мы рассматривали свойства *p*-элементов, атомы которых имеют в валентной оболочке *p*-электроны. Перейдем теперь к химии *s*-элементов. Подчеркнем, что к их числу относится и водород. О соединениях водорода с *p*-элементами мы говорили достаточно, специально выделяя эти соединения. Элементы I и II групп обладают минимальными электроотрицательностями, и в соединениях с ними как водород, так и кислород ведут себя иначе, чем в соединениях с более электроотрицательными *p*-элементами.

Свойства элементов первых двух групп периодической системы определяются тем, что в валентной оболочке атомов этих элементов присутствуют только *s*-электроны. Небольшое число внешних электронов, сильное экранирующее действие остовных электронов, наименьшие в каждом периоде значения эффективных зарядов ядер — все это приводит к тому, что атомы элементов I и II групп имеют относительно небольшие потенциалы ионизации, а значит, легко переходят в состояния катионов.

Незаполненная *s*-оболочка атомов элементов I группы и наличие близких по энергии полностью вакантных *p*-орбиталей способствуют делокализации электронов в простых телах и образованию металлической связи даже в простом веществе элемента 2-го периода — лития.

Для элементов I группы, в атомах которых имеется единственный электрон, при образовании соединений с другими элементами существует энергетическая альтернатива — либо возникновение единственной ковалентной связи, либо потеря электрона и образование однозарядного катиона.

Обсуждая типичные признаки соединений с ионным характером связи (см. параграф 7.2), мы говорили о том, что в реальных кристаллах никогда не происходит полного переноса электрона с одного атома на другой, т. е. всегда присутствует некоторая доля ковалентной составляющей связи. Эта доля тем меньше, чем больше разность электроотрицательностей элементов, образующих связь. Электроотрицательности элементов I группы малы, и можно считать, что практически во всех своих соединениях они присутствуют в виде однозарядных катионов. Лишь в некоторых соединениях лития ковалентная составляющая связи оказывается достаточно велика.

В природе элементы группы I распространены неравномерно: натрий и калий содержатся примерно в одинаковых количествах и относятся к числу восьми наиболее распространенных элементов земной коры, остальных элементов — совсем немного.

В геохимических процессах натрий и калий ведут себя по-разному: размеры иона K^+ таковы, что он хорошо вписывается в пустоты силикатных структур и прочно в них адсорбируется, тогда как меньший по размерам ион Na^+ легко вымывается и переходит в раствор. Поэтому в Мировом океане натрия примерно в 25 раз больше, чем калия.

Кроме силикатов, которые содержат значительные количества ионов натрия и калия, основные минералы представлены их хлоридами: галит — $NaCl$, сильвинит — $NaCl \cdot KCl$, карналлит — $KCl \cdot MgCl_2 \times 6H_2O$, а также глауберова соль — $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$.

Литий находится в основном в слюдах, рубидий и цезий сопутствуют калию, а радиоактивный франций не встречается в природе, так как его самый долгоживущий изотоп ^{253}Fr имеет период полураспада всего 22 мин.

26.1. Получение и химические свойства

Впервые металлы I группы (Na и K) были получены английским химиком Х. Дэви в 1807 г. электролизом щелочей, откуда и возникло их групповое название — щелочные металлы.

В чистом виде элементы I группы — легкие, мягкие, блестящие металлы, быстро тускнеющие на воздухе из-за окисления кислородом и реакции с водой. Их основные свойства представлены в табл. 26.1.

Таблица 26.1

Физико-химические свойства щелочных металлов

Величина*	Li	Na	K	Rb	Cs
Энергия ионизации атомов I_1 , эВ (кДж/моль)	5,4 (520)	5,1 (492)	4,3 (415)	4,2 (405)	3,9 (386)
Сродство атомов к электрону, эВ (кДж/моль)	0,6 (57)	0,3 (29)	0,5 (48)	0,4 (39)	0,4 (39)
Электроотрицательность	1,0	1,0	0,9	0,9	0,9
Орбитальный радиус атома, нм	0,159	0,171	0,216	0,229	0,252
Энтальпия атомизации, кДж/моль	159	107	89	81	77
Температура плавления, °C	180	98	64	39	29
Температура кипения, °C	1 340	886	761	690	672

* Стандартное состояние — кристаллы.

Литий — единственный элемент, реагирующий при обычных условиях с азотом. Поскольку при контакте с воздухом одновременно про-

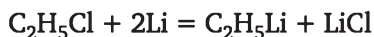
текают реакции с кислородом и влагой, литий, как и другие щелочные металлы, можно хранить только без доступа воздуха.

При горении лития на воздухе одновременно образуются и оксид, и нитрид:



При небольшом нагревании литий реагирует с водородом, углеродом, фосфором и другими элементами, образуя многочисленные бинарные соединения, в кристаллах которых он присутствует в виде однозарядного катиона.

При реакциях с органическими галогенидами образуются литийорганические соединения:



Это чрезвычайно реакционноспособные вещества, загорающиеся при контакте с влажным воздухом. Их хорошая растворимость в неполярных растворителях указывает на ковалентный характер связи лития с органическим радикалом. (Помните — подобное растворяется в подобном.) Часто эти соединения образуют полимеры, в которых координационное число лития достигает четырех. Литий используется в специальных легких сплавах, литийорганические производные широко применяются при синтезе различных классов органических соединений.

Натрий — наиболее употребительный из щелочных металлов. Его получают в больших количествах электролизом расплава NaCl с добавками CaCl₂, KCl и другими для понижения температуры плавления.

Это мягкий металл, легко реагирующий с водой, окисляющийся кислородом и другими элементами-окислителями — галогенами, халькогенами и т. д. Хранят натрий в запаянных сосудах, а небольшие количества — под слоем керосина.

Применяется натрий в металлотермии и как активный восстановитель в органическом синтезе. В последнее время его используют в газоразрядных лампах и химических источниках тока.

Натрий является одним из важных элементов, входящих в состав живых организмов, в частности массовая доля ионов Na⁺ в плазме крови составляет около 0,3%.

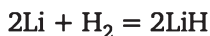
Тяжелые щелочные металлы — калий, рубидий и цезий — еще более реакционноспособны, чем натрий. Все они со вспышкой реагируют с неметаллическими элементами, разлагают воду и многие другие вещества. Хранят их, как и натрий, в запаянных сосудах.

Подобно натрию калий является биогенным элементом, особенно существенным в физиологии растений, которые получают его из почвы. При интенсивной агротехнике естественный круговорот калия нарушается и его необходимо вводить в почву в виде калийных удобрений.

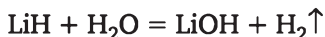
Из тяжелых щелочных металлов техническое применение находит только цезий, который благодаря малому потенциалу ионизации используется для создания фоточувствительных слоев в вакуумных фотоэлементах.

26.2. Соединения с водородом

Щелочные металлы непосредственно взаимодействуют с водородом, образуя гидриды MH . Наиболее характерна эта реакция для лития:



В отличие от соединений с p -элементами, в которых водород находится в положительной степени окисления, в гидридах щелочных металлов он присутствует в степени окисления -1 , образуя гидридный анион H^- . В отсутствие воды гидрид лития не реагирует с кислородом и галогенами, но вода немедленно его разлагает:



В этой реакции протон выступает в роли окислителя, а гидридный анион — восстановителя:



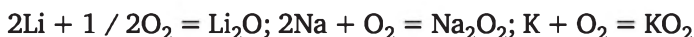
Гидриды остальных щелочных металлов менее устойчивы и более реакционноспособны. Их свойства определяются свойствами гидридного аниона, т. е. они являются сильными восстановителями.

26.3. Соединения с кислородом

Несмотря на то, что щелочные металлы во всех своих соединениях находятся в единственной степени окисления $+1$, каждый из них образует несколько бинарных соединений с кислородом. Кроме нормальных оксидов существуют пероксиды, супероксиды и озониды щелочных металлов.

Образование таких соединений обусловлено в большей мере свойствами кислорода, чем свойствами щелочных металлов, поэтому, пожалуй, посмотрите еще раз параграф 20.5.

Особенности элементов первой группы в образовании соединений с кислородом заключаются в том, что относительно большие однозарядные ионы обладают малым поляризующим действием и не дестабилизируют молекулярные ионы кислорода. При горении в кислороде получают оксид лития, пероксид натрия и супероксиды остальных металлов:

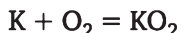


Пероксид лития может быть получен лишь косвенным путем.

Оксиды получают из продуктов сгорания, нагревая их с соответствующим металлом:



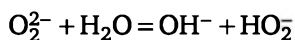
При взаимодействии калия, рубидия и цезия с озоном образуются озониды:



Большинство соединений с кислородом окрашено. Оксиды лития и натрия бесцветны, но уже Na_2O_2 имеет светло-желтую окраску, KO_2 — оранжевого, RbO_2 — темно-коричневого цвета.

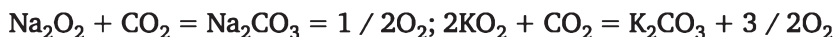
Естественно, что нормальные оксиды щелочных металлов практически не проявляют ни окислительных, ни восстановительных свойств, тогда как остальные соединения являются сильными окислителями. Большая часть органических веществ (эфир, уксусная кислота, древесные опилки, хлопок) реагируют с Na_2O_2 или KO_2 со вспышкой или со взрывом.

Пероксид натрия получают в промышленности в больших количествах путем сжигания металлического натрия в токе воздуха. При взаимодействии его с водой идет реакция гидролиза:



Водные растворы пероксида натрия — достаточно сильные окислители и широко используются для отбеливания органических веществ — древесной массы, тканей, меха. Действующим началом в процессах окисления красителей является ион HO_2^- . Пероксид натрия входит в состав многих моющих средств.

Смесь пероксида натрия и супероксида калия применяется в изолирующих дыхательных аппаратах, так как в этом случае число молей выделившегося кислорода может быть равно числу молей поглощенного CO_2 :

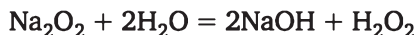


При соотношении $\text{Na}_2\text{O}_2 : \text{KO}_2 = 1 : 2$ поглощение CO_2 происходит без изменения общего давления.

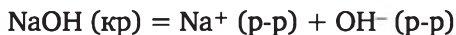
26.4. Гидроксиды

Все бинарные соединения элементов I группы с кислородом реагируют с водой, образуя гидроксиды. Например,





Гидроксиды щелочных металлов, называемые щелочами, в воде хорошо растворимы и практически полностью диссоциированы:



В чистом виде это твердые бесцветные вещества, плавящиеся без разложения при $\approx 300\text{—}350^\circ\text{C}$. Только гидроксид лития при нагревании выше $T_{\text{пл}} = 445^\circ\text{C}$ теряет воду:



Твердые гидроксиды и их концентрированные растворы сильно-гигроскопичны, они жадно поглощают влагу и используются для осушения газов, не обладающих кислотными свойствами, в частности аммиака. Уже при обычных условиях твердые щелочи легко реагируют с «кислотными» газами — CO_2 , SO_2 , NO_2 , галогенами, галогено- и халькогеноводородами. Поэтому щелочи широко используются для поглощения таких газов и очистки от них кислорода, водорода, азота.

В силу этих причин как твердые щелочи, так и их растворы следует хранить в плотно закрытой посуде.

Наибольшее применение находит NaOH — едкий натр, который в громадных количествах получают в промышленности электролизом раствора хлорида натрия. Он широко применяется при производстве целлюлозы, искусственного шелка, при рафинировании жидких растительных масел и нефти, в мыловаренной промышленности, при синтезе красителей и в других химических производствах.

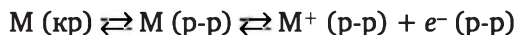
26.5. Растворы щелочных металлов

При обсуждении свойств типичных неметаллов — галогенов, серы, фосфора — неоднократно упоминалась их способность растворяться в некоторых растворителях, из которых затем они могут быть выделены в неизменном виде. Такими растворителями для неметаллов являются малополярные вещества вроде CS_2 , CCl_4 или бензола. По мере перехода от молекулярных кристаллов к атомным и металлическим способность растворяться без химических реакций постепенно уменьшается, и простые вещества элементов IV и III групп переходят в раствор только в результате химического превращения.

В случае щелочных металлов связи в металлических кристаллах, осуществляемые единственным валентным электроном (разумеется, в расчете на один атом; конечно, связь в кристалле осуществляется всеми валентными электронами), настолько слабы, что появляется возмож-

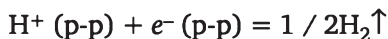
ность их разрушения в результате межмолекулярных, а не химических, в полном смысле этого слова, взаимодействий.

Так, в отсутствие следов железа все щелочные металлы достаточно хорошо растворимы в жидком аммиаке. При этом образуются голубые или синие растворы, из которых металлы могут быть выделены в неизменном виде после испарения аммиака. Подобным же образом натрий и другие металлы могут быть растворены (но в меньших количествах) в некоторых органических растворителях — аминах и эфирах. Все эти растворы обладают хорошей электропроводимостью, что говорит о ионной природе растворенных частиц. Различными методами доказано, что во всех случаях имеет место равновесие

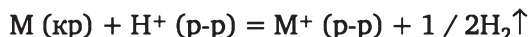


Как катион металла, так и электрон сильно сольватируются молекулами растворителя; например, в аммиаке образуются ионы $Na(NH_3)_4^+$, и это приводит к общему выигрышу энергии при растворении.

Очевидно, что сольватированные электроны в заметных количествах не могут существовать в растворах, содержащих протоны, так как непременно должна идти реакция

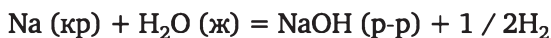


или, иначе, обмен электроном между атомом металла и протоном:



В водных растворах этот процесс количественно характеризуется стандартным восстановительным потенциалом. Для щелочных металлов E°_K практически одинаковы и равны $-2,9$ В. Такие большие отрицательные значения E° говорят о том, что ни при каких условиях щелочные металлы не могут сосуществовать с водой и любыми водными растворами, а значит, не могут быть восстановлены из водного раствора.

Действительно, все щелочные металлы энергично, во многих случаях со взрывом, реагируют с водой и растворами кислот. Со щелочными растворами, в которых концентрация протонов мала, реакции идут более спокойно. Натрий, брошенный на поверхность воды, немедленно плавится за счет теплоты реакции, а иногда поджигает выделяющийся водород:



Калий всегда реагирует с водой со вспышкой или со взрывом.

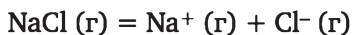
26.6. Соли щелочных металлов

Во всех своих соединениях щелочные металлы существуют в виде однозарядных катионов. Это относится как к бинарным соединениям — галогенидам, халькогенидам, нитридам, карбидам, так и к солям со сложными многоатомными анионами.

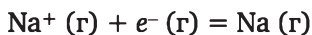
Электростатические взаимодействия в ионных кристаллических решетках, содержащих однозарядные катионы, не очень велики, и энергии гидратации ионов оказываются вполне соизмеримы с ними. Поэтому, за редкими исключениями, соли щелочных металлов хорошо растворяются в воде. Хуже других растворимы фторид, карбонат и фосфат лития и перхлораты калия, рубидия и цезия.

При сильном нагревании солей, особенно при внесении их в пламя горящего водорода или бытового газа, происходит ряд процессов, приводящих к появлению характерной окраски пламени.

Например, хлорид натрия в пламени испаряется и диссоциирует на ионы:



В пламенах концентрация свободных электронов достаточно велика, и ион натрия переходит в атом:



Далее следует термическое возбуждение атомов с последующей потерей энергии в форме светового излучения:



Энергия кванта $h\nu$ соответствует видимой области спектра, и поэтому соли щелочных металлов окрашивают пламя в различные цвета: литий — в красный, натрий — в желтый, калий — в фиолетовый.

Соли щелочных металлов находят самое широкое применение как в лабораторной практике, так и в различных областях промышленности и медицины.

Особенно широко используются карбонат и гидрокарбонат натрия, известные под общим названием сода. В технике и в быту различают кристаллическую соду $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, кальцинированную соду — безводный карбонат Na_2CO_3 и питьевую соду — NaHCO_3 . Кроме того, следует упомянуть, что термин каустическая сода или каустик используется в технике для обозначения NaOH .

Основные потребители соды — стекольное, мыловаренное, бумагоделательное, текстильное производства. Сода служит исходным продуктом для получения других солей натрия. Питьевая сода широко применяется в медицине. В лабораторной практике сода используется для нейтрализации кислот при несчастных случаях.

Контрольные вопросы

1. В чем отличие электронного строения атомов элементов первой группы от элементов третьей и последующих групп?
2. Напишите уравнение электролиза расплава NaOH .

3. Напишите уравнения реакций натрия с хлором, иодом, серой.
4. Напишите уравнения реакций взаимодействия гидрида натрия с водой, кислородом, хлором.
5. Объясните, почему при горении в кислороде лития получается Li_2O , а при горении калия — KO_2 ?
6. Объясните, как будут протекать реакции KO_2 с азотной и сернистой кислотами.
7. Смесь газов, включающую CH_4 , NO_2 , CO_2 , HCl , N_2 , пропустили через трубку, заполненную кусочками едкого натра. Определите качественный состав газа, выходящего из трубки.
8. Если на длительное время оставить открытым стакан с раствором щелочи, то как изменится концентрация раствора? Объясните причины изменения концентрации.
9. Этиловый спирт, подобно воде, реагирует с натрием с выделением водорода. Напишите уравнение протекающей реакции.
10. Что будет происходить при нагревании пищевой соды?

Глава 27

ЭЛЕМЕНТЫ II ГРУППЫ

Еще задолго до новой эры было известно, что при прокаливании известняка остается твердый неплавкий остаток, по терминологии алхимиков — земля. При действии ее на воду получается щелочной раствор. Отсюда возник термин щелочная земля. В XVIII в. было известно несколько щелочных земель, и когда Дэви в 1808 г. выделил из них металлы, они получили общее название щелочноземельных металлов.

В основном состоянии атомы элементов II группы имеют электронную конфигурацию ns^2 . Неспаренные электроны в таком состоянии отсутствуют, и атомы не могут образовывать нормальные ковалентные связи. При взаимодействии атомов элементов II группы с другими атомами возникает энергетическая альтернатива: либо возбуждение одного из электронов в p -состояние — sp -гибридизация с последующим образованием двух ковалентных связей, либо полная потеря двух электронов, переход в состояние M^{2+} с последующим чисто электростатическим взаимодействием образовавшихся катионов с соответствующими анионами. И в том и в другом случае вакантные p -орбитали могут быть использованы для образования донорно-акцепторных связей.

В реальных соединениях осуществляются все три типа взаимодействий: ковалентное, донорно-акцепторное и электростатическое с преобладанием одного из них в зависимости от природы партнеров. Для легких элементов — бериллия и магния, у которых потенциалы ионизации достаточно велики, вклад ковалентной составляющей во многих случаях вполне заметен. Для тяжелых элементов — стронция, бария и радия, особенно в соединениях с сильноэлектроотрицательными партнерами, основную роль играет электростатическое взаимодействие ионов в кристаллических решетках.

Заполненная s -оболочка имеет, как мы знаем, повышенную устойчивость, и ее разрушение требует увеличенной энергии, что хорошо видно на примере элементов 2-го периода:

	Li (s^1)	Be (s^2)	B (s^2p^1)	C (s^2p^2)
I_1 , кДж/моль	520	900	801	1086

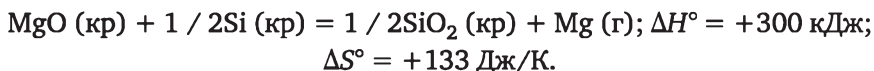
Действительно, энергия отрыва первого электрона у бериллия максимальна по сравнению с соседями.

В природе элементы II группы встречаются либо в форме нерастворимых солей, либо в виде ионов в водных растворах — в океане, в соляных озерах, в минеральных источниках. Бериллий, подобно алюминию, в основном находится в форме силикатов или алюмосиликатов. Наиболее распространенными из них являются берилл $\text{Be}_3\text{Al}[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ и хризоберилл Al_2BeO_4 .

По содержанию в земной коре кальций занимает третье место среди металлов после алюминия и железа, магния примерно вдвое меньше, чем кальция, а остальных — совсем немного. Радий не имеет устойчивых изотопов — наиболее долгоживущий ^{226}Ra имеет период полураспада 1600 лет, и поэтому радий в природе находится только в равновесии с материнскими элементами — ураном и торием и встречается в основном в урановых минералах.

27.1. Получение и физические свойства

Магний является довольно летучим металлом — его температура кипения около 1100°C . Благодаря этому возможны эндотермические реакции его восстановления нелетучими восстановителями, например кремнием:



Для этого равновесия $K = P_{\text{Mg}}$ и $K = 1$ при $T \approx 2000^\circ\text{C}$. Введение в систему CaO и использование ферросилиция позволяет снизить ΔH° и увеличить ΔS° за счет образования силикатов. Кроме того, процесс проводят в вакууме и тогда магний достаточно быстро отгоняется из системы уже при $\approx 1200^\circ\text{C}$.

Кальций, стронций и барий подобным же образом восстанавливают в вакууме алюминотермически:



Однако основным способом получения всех щелочноземельных металлов, как и щелочных, является электролиз расплавленных хлоридов, к которым обычно добавляют хлориды натрия или калия для образования более легкоплавких эвтектических смесей.

В свободном состоянии в виде простых веществ элементы II группы — белые блестящие металлы. Некоторые их свойства приведены в табл. 27.1.

Таблица 27.1

Физико-химические свойства щелочноземельных металлов

Величина*	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
Энергия ионизации атомов J_1 , эВ (кДж/моль)	9,3 (896)	7,6 (734)	6,1 (588)	5,7 (550)	5,2 (502)

Окончание табл. 27.1

Величина*	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
Сродство атомов к электрону, эВ (кДж/моль)**	-0,19 (-18)	-0,22 (-21)	-1,9 (-186)	-0,5 (-48)	-0,5 (-48)
Электроотрицательность	1,5	1,3	1,1	1,0	0,9
Орбитальный радиус атома, нм	0,104	0,128	0,169	0,184	0,206
Энтальпия атомизации, кДж/моль	324	147	178	161	179
Температура плавления, °С	1285	650	842	768	727
Температура кипения, °С	2470	1095	1495	1390	1860

* Стандартное состояние — кристаллы.

** Отрицательное сродство к электрону соответствует эндотермическому присоединению электрона к нейтральному атому.

Твердость бериллия достаточно велика — он царапает стекло, кроме того, хрупок и не куется. Это означает, что вклад ковалентной составляющей при образовании кристаллической решетки бериллия вполне заметен. От магния к радио закономерно понижаются температура плавления, твердость, увеличиваются плотность и пластичность.

Все щелочноземельные металлы реагируют с кислородом, но бериллий и магний, подобно алюминию, покрываются при этом плотной защитной пленкой оксидов и далее на воздухе не изменяются, тогда как остальные металлы можно хранить, только изолировав от контакта с атмосферой либо в запаянных стеклянных ампулах, либо под слоем керосина.

Бериллий — самый легкий из всех устойчивых на воздухе металлов, и это делает его незаменимым материалом для изготовления «окон», максимально прозрачных для рентгеновских лучей. Кроме того, бериллий используется как замедлитель и отражатель нейтронов в ядерных реакторах. *Все соединения бериллия чрезвычайно ядовиты!*

Применение чистого магния связано с его использованием, во-первых, как восстановителя при получении ряда других элементов, в частности кремния и титана, и, во-вторых, при получении магниорганических веществ, широко используемых в органическом синтезе. Магний является непременной составной частью большинства пиротехнических средств.

Основное применение Be, Mg и Ca находят в сплавах. Легкие и прочные сплавы, содержащие Be и Mg, все шире используются в ракетно-, авиа-, автостроении.

27.2. Химические свойства

Подобно тому как это было в группах III и I, для щелочноземельных металлов теплоты образования оксидов при движении сверху вниз становятся менее экзотермическими: ΔH_{f298}° для BeO и BaO равны соответ-

ственно –609 и –548 кДж/моль, хотя реакционная способность металлов в этом же направлении существенно возрастает.

Бериллий легко окисляется на воздухе, но прочная поверхностная пленка оксида предохраняет металл от дальнейшего окисления и от взаимодействия с водой. При нагревании он сгорает в кислороде, хлоре, парах серы с большим выделением теплоты. В соединениях бериллий находится исключительно в степени окисления +2, но координационное число его, как правило, равно 4. Отношение заряда к радиусу иона z / r в случае бериллия гораздо ближе к соответствующей характеристике алюминия, чем других ближайших элементов:

	Li	Be	B	Na	Mg	Al
z	1	2	3	1	2	3
r , нм	0,068	0,034	0,023	0,098	0,074	0,057
z / r	14,7	58,8	130	10,2	27,0	52,6

Это обстоятельство приводит к тому, что многие химические свойства бериллия и алюминия оказываются сходными (диагональное сходство). Так, бериллий, подобно алюминию, покрыт прочной оксидной пленкой, не реагирующей с водой, металл пассивируется окисляющими кислотами, гидроксид $\text{Be}(\text{OH})_2$ легко разлагается, отщепляя воду, и обладает отчетливыми амфотерными свойствами. Точно так же диагональное сходство проявляется между литием и магнием.

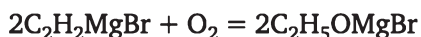
Магний в виде компактного металла устойчив на воздухе при стандартных условиях, но магниевый порошок даже при небольшом нагревании реагирует с жидкой водой и галогенами. Магниевая лента горит на воздухе ослепительно белым пламенем, при этом магний, подобно литию, образует смесь оксида и нитрида. Металл энергично растворяется в любых кислотах с образованием катиона Mg^{2+} .

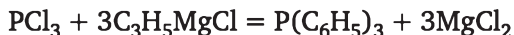
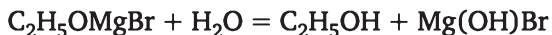
Магний играет важную роль в жизнедеятельности растений, так как является центральным атомом хлорофилла — вещества, осуществляющего использование солнечной энергии в процессе фотосинтеза.

Магний, подобно литию, образует большое число магниорганических соединений, в которых между атомами металла и органическими радикалами осуществляются ковалентные связи. Обычно их получают при реакции металла с органическими галогенпроизводными:



Растворы магниорганических соединений в эфире (реактивы Гриньяра) широко используются в органическом синтезе. Например,





Кальций, стронций и барий окисляются кислородом, галогенами, серой уже на холоду. Они энергично реагируют с жидкой водой и влажной воздухом. Реакционная способность металлов растет от Ca к Ba.

Кальций относится к числу важных биогенных элементов. Он присутствует во всех тканях животных и растений и является основным скелетобразующим элементом — в виде CaCO_2 у беспозвоночных животных и $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ — у позвоночных.

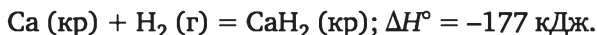
Все растворимые в воде или разбавленной соляной кислоте (желудочный сок) соединения бария весьма ядовиты!

27.3. Соединения с водородом

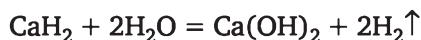
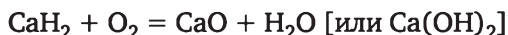
На примере соединений с водородом щелочных металлов мы видели, что устойчивость ионных гидридов *s*-элементов, в противоположность устойчивости ковалентных гидридов *p*-элементов, при движении по группе сверху вниз возрастает. Эта же тенденция имеет место и в группе щелочноземельных металлов.

Гидрид бериллия ($\Delta H_{f298}^\circ \text{BeH}_2 = -19 \text{ кДж/моль}$) получают только косвенным путем. Это полимерное вещество, подобное AlH_3 , характер связи в котором уже обсуждался раньше (см. параграф 4.7).

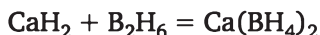
Но уже кальций горит в атмосфере водорода:



Ионная решетка гидридов щелочноземельных металлов образована двухзарядными катионами, для них энергия решетки больше, чем для гидридов MH , и поэтому они термически более устойчивы. В то же время реакционная способность гидридов MH_2 очень велика: в тонкоизмельченном состоянии они самовозгораются на воздухе и моментально разлагаются водой:



В реакциях с гидридами бора и алюминия гидриды щелочноземельных металлов выступают как основания и образуют боронаты и аланаты. Например,



Основное применение гидридов связано с различными химическими синтезами, в которых они используются как сильные восстановители.

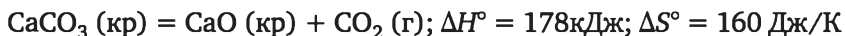
27.4. Соединения с кислородом

Взаимодействие элементов II группы с кислородом, в отличие от реакций элементов I группы, всегда приводит к образованию только нормальных оксидов:



Обычно оксиды получают не сжиганием металлов, а разложением солей, чаще всего карбонатов.

Так, разложение карбоната кальция



происходит при температуре 800—900°C, и в промышленности получение оксида кальция CaO — негашеной извести — в громадных количествах ведут за счет теплоты, выделяющейся при горении угля в смеси с известняком.

Оксиды бериллия и магния почти не взаимодействуют с водой, а, наоборот, легко получают при прокаливании осажденных из растворов гидроксидов. Оксиды остальных металлов весьма гигроскопичны и жадно поглощают влагу из воздуха, переходя в гидроксиды.

27.5. Гидроксиды

Как и во всех других группах периодической системы, основные свойства гидроксоформ растут с увеличением размеров центрального атома, т. е. при движении по группе сверху вниз. Это хорошо видно из сравнения значений $\text{PR}_M(\text{OH})_2$, характеризующих в данном случае как растворимость гидроксидов, так и концентрацию гидроксидных ионов в насыщенном растворе:

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
$\text{PR}_M(\text{OH})_2$	$6,3 \cdot 10^{-22}$	$6,0 \cdot 10^{-10}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$
pH	7	11	12	12,5	13

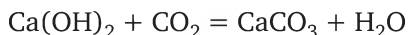
Все гидроксиды легко растворяются в кислотах. $\text{Be}(\text{OH})_2$, подобно гидроксиду алюминия, является амфотерным и при действии концентрированных щелочей переходит в раствор:



Остальные гидроксиды нерастворимы в щелочах. Практическое значение из всех этих соединений имеет гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — гашеная известь. Готовят его, действуя водой на оксид:

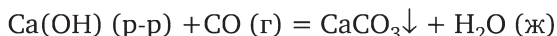


Реакция сопровождается сильным разогревом смеси (до 400°C) и образованием тонкодисперсной извести-пушонки — при недостатке воды, — или известкового теста — при ее избытке. Смесь извести с песком — известковый раствор — применяется в строительстве как связующее в кирпичной кладке, для штукатурных работ и т. д. Затвердевание — схватывание — раствора происходит сначала за счет испарения воды и адсорбции ее пористым кирпичом, а затем в результате медленного взаимодействия с CO₂ воздуха:



Гидроксид кальция является сильным основанием, но он плохо растворим в воде. При увеличении температуры растворимость уменьшается от 1,76 г/л при 0°C до 0,72 г/л при 100°C. Суспензия Ca(OH) в воде — известковое молоко — широко применяется в промышленности для нейтрализации кислот и в других случаях как наиболее дешевое основание.

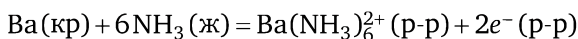
В лабораторной практике раствор гидроксида кальция — известковая вода — используется для обнаружения CO₂:



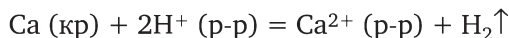
Вследствие малой растворимости CaCO₃ (ПР = 3,8 · 10⁻⁹) помутнение раствора наблюдается уже при поглощении ≈ 0,1 мл газообразного CO₂ 100 мл раствора. Еще более чувствительна реакция CO₂ с раствором Ba(OH)₂.

27.6. Растворы щелочноземельных металлов

Подобно щелочным металлам тяжелые щелочноземельные металлы Ca, Sr, Ba растворяются в жидком аммиаке с образованием темносиних растворов. Координационное число сольватированных катионов при этом увеличивается по сравнению со щелочными металлами до 6:



В присутствии ионов водорода — в воде или в растворах кислот — идет реакция обмена электронами:



Стандартные восстановительные потенциалы $E^\circ_{\text{к}}$ для Ca, Sr, Ba близки между собой, столь же отрицательны, как и для щелочных, и равны -2,9 В. Для перехода $\text{Mg}^{2+} / \text{Mg}$ $E^\circ_{\text{к}} = -2,3$ В, а для $\text{Be}^{2+} / \text{Be}$ $E^\circ_{\text{к}} = -1,8$ В, откуда очевидно, что возможность существования металлических магния и бериллия при стандартных условиях определяется исключи-

тельно кинетическими причинами — невозможностью диффузии воды и кислорода через поверхностную пленку оксида.

27.7. Соли щелочноземельных металлов

В большинстве своих соединений, в том числе и в солях, элементы II группы находятся в виде двухзарядных катионов. Вы, конечно, помните, что энергия ионной кристаллической решетки тем больше, чем больше заряды ионов и чем меньше их радиусы (см. параграфы 7.2 и 20.3), поэтому энергии кристаллических решеток солей щелочноземельных металлов с катионами M^{2+} существенно больше, чем солей щелочных металлов. Возможность перехода ионов из кристалла в раствор, т. е. возможность растворения соли, определяется различием между энергией решетки и суммой энтальпий гидратации ионов. В свою очередь энтальпия гидратации ионов M^{2+} , конечно, больше, чем M^{+} . Строго говоря, при рассмотрении возможности растворения необходимо сопоставлять изменения энергий Гиббса. На рис. 27.1 показано, как соотносятся между собой ΔG° образования кристалла и раствора, и видно, что независимо от абсолютных значений ΔG° их разность меняется мало. В большинстве случаев, когда соль образована ионами M^{2+} и A^{2-} , уменьшение энергии Гиббса при образовании кристалла больше, чем при образовании раствора, поэтому такие соли обычно плохо растворимы. К их числу относятся многие соли щелочноземельных металлов с многозарядными анионами — карбонаты, сульфиды, сульфаты, фосфаты, арсенаты и т. д. Например, к числу очень плохо растворимых солей относятся сульфат бария, карбонаты кальция и магния, фосфаты всех этих элементов. Но сульфат магния растворим достаточно хорошо, а фторид кальция — плохо.

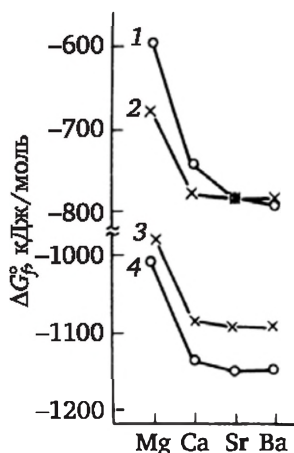


Рис. 27.1. Изменение энергии Гиббса при образовании элементами II группы кристаллических нитратов (1) и карбонатов (4) и соответственно их растворов (2, 3)

Растворимые соли включают обычно однозарядные анионы. К их числу относятся галогениды, нитраты, перхлораты, ацетаты. Как правило, они кристаллизуются с шестью молекулами воды, образующими гидратную оболочку катионов $M(H_2O)_6^{2+}$. В большинстве своем безводные растворимые соли очень гигроскопичны и часто используются для осушения газов. Обычно это $CaCl_2$ или $Mg(ClO_4)_2$.

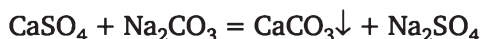
В природных процессах исключительно важную роль играет равновесие:



При контакте твердых карбонатных пород с водой и диоксидом углерода атмосферы происходит образование гидрокарбоната. Увеличение давления CO_2 смещает равновесие вправо. Гидрокарбонат существует только в растворе в условиях равновесия, и понижение давления CO_2 приводит к выделению твердого $CaCO_3$. Это равновесие лежит в основе карстовых явлений, оно регулирует содержание ионов Ca^{2+} в океанской воде, дает возможность морским организмам строить раковины, а птицам — нести яйца, защищенные скорлупой.

Присутствие гидрокарбонатов кальция и магния в первую очередь определяет вкус питьевой воды. При общей концентрации менее 10 мг/л присутствие этих солей делает воду вкусной, освежающей и отличает родниковую воду от дистиллированной. В больших количествах (более 100 мг/л) ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} делают воду жесткой — невкусной, непригодной не только для питья и стирки, но и для многих технологических целей.

Кипячение жесткой воды позволяет удалить карбонатную (временную) жесткость вследствие сдвига равновесия влево и выпадения осадков $CaCO_3$ или $MgCO_3$. Некарбонатная или постоянная жесткость обуславливается прежде всего сульфатами Ca и Mg и удаляется химическими средствами — добавлением рассчитанного количества соды:



В последнее время для обессоливания воды все больше применяются ионообменные смолы (см. параграф 10.5).

Из солей элементов II группы находят применение: фторид кальция CaF_2 (плавиковый шпат) — в металлургии и оптике; соли кальция ($CaCl_2$ и др.) и магния ($MgSO_4$ и др.) — в медицине; $BaSO_4$ — при рентгенокопии.

Хлораты и перхлораты щелочноземельных металлов широко используются в пиротехнике. Подобно солям щелочных металлов соли щелочноземельных металлов окрашивают пламя: соли бария — в зеленый цвет, стронция — в малиново-красный, а кальция — в оранжево-красный.

Контрольные вопросы

1. Вы не забыли, какова последовательность заполнения электронных оболочек атомов? Напишите полностью электронные конфигурации атомов элементов II группы.

2. Из сравнений энергий ионизации Be, В и С очевидно, что энергия I_2 в случае бора максимальна. Объясните этот факт.

3. Возьмите из параграфа 27.1 данные для процессов восстановления магния кремнием и оцените, как изменится равновесная температура, если понизить давление в 1000 раз.

4. В трех пробирках находятся вода, соляная кислота и раствор щелочи. В каждую пробирку бросили кусочек бериллия. Что будет наблюдаться в каждой пробирке? Что будет наблюдаться, если вместо бериллия взять кусочек магния? А если кусочек кальция?

5. Кристаллическая структура BeF_2 аналогична структуре кварца. Объясните этот факт.

6. В банке, заполненной воздухом, на дно которой налито немного соляной кислоты, сожгли ленту магния. Затем слили полученный раствор и добавили к нему избыток щелочи. Какой запах будет иметь выделяющийся газ?

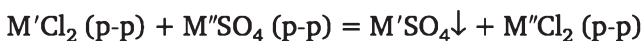
7. Если кусочек гидрида кальция бросить в стакан с небольшим количеством серной кислоты, то во время бурной реакции чувствуется запах сероводорода. Напишите уравнение реакции, приводящей к его появлению.

8. Объясните, почему при горении цезия в кислороде образуется супероксид, а при горении бария — нормальный оксид, хотя пероксид бария может быть получен при нагревании BaO в атмосфере кислорода.

9. Рассчитайте точные значения рН насыщенных растворов гидроксидов элементов II группы из данных по произведениям их растворимости.

10. Определите, каков знак энтальпии растворения в воде гидроксида кальция.

11. Реакция между раствором хлорида и насыщенным раствором сульфата элементов II группы



идет только в том случае, если атомная масса M'' меньше атомной массы M' . В противном случае осадок не выпадает. На основании этих данных сделайте заключение об относительной растворимости сульфатов.

12. Для приготовления растворов, используемых в фотографии, жесткая вода не годится. Как можно приготовить некоторое количество умягченной воды, располагая только питьевой содой?

Глава 28

БЛАГОРОДНЫЕ ГАЗЫ

Благородными газами называются элементы главной подгруппы VIII группы периодической системы. Это последние элементы в каждом из периодов. Их атомы имеют полностью заполненные *s*- и *p*-электронные оболочки, и, как следствие этого, элементы обладают крайне низкой реакционной способностью.

В природе благородные газы находятся в свободном состоянии в воздухе в виде одноатомных молекул.

Наиболее легкий из них — гелий — был впервые обнаружен в солнечном спектре (1868 г.) и лишь спустя 25 лет — на Земле. Ядра атомов гелия — α -частицы — образуются в земной коре в процессах радиоактивного распада, и поэтому гелий содержат многие минералы, включающие радиоактивные элементы, а газы, выделяющиеся из земных недр, содержат его иногда до 20% (по объему).

Наиболее распространен в атмосфере аргон — около 1% (по объему).

Самый тяжелый из благородных газов — радон — имеет несколько радиоактивных изотопов, наиболее долгоживущий из которых имеет период полураспада 3,8 сут. Содержание его в атмосфере ничтожно, но многие водоисточники содержат измеримые количества радона (радоновые источники) и их вода широко используется в медицинских целях.

28.1. Получение и физические свойства

Гелий получают из природных газов, объемная доля гелия в которых обычно составляет 0,1—0,5%. Остальные газы получают фракционированием жидкого воздуха.

В свободном состоянии это газы без цвета и запаха, при стандартных условиях не вступающие ни в какие химические реакции. Взаимодействие их атомов между собой обусловлено слабыми ван-дер-ваальсовыми силами, возрастающими по мере увеличения атомных радиусов, что и определяет закономерные изменения температур плавления и кипения. Некоторые характеристики свойств благородных газов приведены в табл. 28.1.

Таблица 28.1

Физико-химические свойства благородных газов

Величина*	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Энергия ионизации атомов I_1 , эВ (кДж/моль)	24,6 (2370)	21,6 (2300)	15,8 (1520)	14,0 (1350)	12,1 (1165)	10,7 (1030)
Сродство атомов к электрону, эВ (кДж/моль)	-0,2 (-21)	-0,2 (-21)	-0,4 (-36)	-0,4 (-40)	-0,4 (-43)	
Орбитальный радиус атома, нм	0,029	0,035	0,066	0,079	0,099	0,109
Температура плавления, °C	-271	-249	-189	-157	-112	-71
Температура кипения, °C	-269	-246	-186	-153	-108	-62

* Стандартное состояние — газ.

Гелий и аргон широко применяются для создания защитной (инертной) атмосферы в ряде химических и металлургических производств. Аргонодуговая электросварка позволяет сваривать такие металлы, как титан, вольфрам, алюминий.

Все эти газы используются в газоразрядных лампах (трубках), так как тлеющий электрический разряд вызывает свечение газа (Ar — сине-голубое, He — желтое, Ne — оранжево-красное, Kr — зеленое).

28.2. Химические свойства

После открытия на рубеже XIX и XX вв. всех благородных газов получить их химические соединения не удавалось вплоть до 1962 г. Были известны лишь соединения включения, в которых атомы благородных газов заполняют пустоты в молекулярных кристаллах, в частности льда. Эти неустойчивые при стандартных условиях соединения часто имеют даже определенный состав, например $8\text{Ar} \cdot 46\text{H}_2\text{O}$, но все-таки не могут считаться нормальными химическими соединениями.

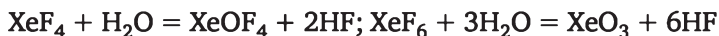
По этой причине элементы главной подгруппы VIII группы долгое время назывались инертными газами. Наличие в их атомах заполненных s - и p -электронных оболочек, определенные экспериментально высокие значения потенциалов ионизации и отрицательные значения сродства к электрону как будто бы свидетельствовали о невозможности образования соединений инертных газов. Однако развитие представлений о трехцентровых связях в методе МО и их успешное использование для описания электронно-избыточных ионов I_3^- , ICl_2^- , IF_2^- фактически предсказывали возможность образования устойчивой молекулы XeF_2 , изоэлектронной иону IF_2^- . Мы не будем здесь еще раз разбирать схему трехцентровых МО — посмотрите, пожалуйста, параграф 4.7.

Первое «настоящее» химическое соединение, содержащее Xe, было получено в 1962 г. при взаимодействии Xe с гексафторидом платины —

PtF₆. Канадский ученый Н. Бартлетт, исследуя свойства гексафторида платины, который обладает очень высоким сродством к электрону (примерно 654 кДж/моль, тогда как среди атомов самое большое сродство у хлора — около 350 кДж/моль), получил кристаллическое соединение O₂PtF₆, содержащее ион диоксигенила O₂⁺. Бартлетт обратил внимание на то, что молекула O₂ и атом Хе имеют практически одинаковые потенциалы ионизации (1180 и 1170 кДж/моль соответственно), а ионы O₂⁺ и Хе⁺ — очень близкие размеры (≈ 0,40 нм). Иными словами, взаимодействие Хе с PtF₆ должно приводить к образованию аналогичного соединения. Смешав эти два газа, Бартлетт получил твердое вещество ХеPtF₆, положив тем самым начало химии благородных газов.

В настоящее время получены многочисленные соединения ксенона и некоторые соединения криптона и радона.

Фториды этих элементов получают прямым синтезом при высоких температурах и давлениях. Существуют и выделены в чистом виде ХеF₂, ХеF₄, ХеF₆. Все это обычные химические вещества, вступающие в обычные химические реакции. Гидролизом фторидов получены оксофториды и оксиды ксенона:



При взаимодействии оксидов (и фторидов) ксенона со щелочами получают их соли — тетраоксоксенаты (ксенонаты)



которые затем диспропорционируют с образованием гексаоксоксенатов:



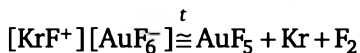
Твердые малорастворимые гексаоксоксенаты щелочных металлов вполне устойчивы и разлагаются лишь выше 200°C. Еще более устойчивы октафтороксенаты Rb₂XeF₈ и Cs₂XeF₈, которые не разлагаются до 400°C.

Оксиды ксенона ХеО₃ и ХеО₄ — эндотермические взрывчатые вещества. Это очень сильные окислители.

Помимо ксенона в химические реакции вступают криптон и радон. Криптон образует дифторид, а также продукты его взаимодействия с кислотами Льюиса, такими как SbF₅, например [KrF⁺][SbF₆⁻].

Соединения благородных газов не только вызывают естественный теоретический интерес, но и находят практическое применение как сильные окислители и фторирующие агенты.

Так, при взаимодействии KrF, с золотом был получен пентафторид золота:



Рассмотрением химии благородных газов мы закончим знакомство со свойствами элементов главных подгрупп. Мы получили богатый фактический материал и можем теперь вернуться еще раз к периодическому закону с тем, чтобы более детально обсудить изменение свойств элементов и их соединений в группах и периодах.

Контрольные вопросы

1. Чем отличается строение электронной оболочки атомов элементов VIII группы от остальных элементов главных подгрупп?
2. Используя данные табл. 28.1, сопоставьте потенциалы ионизации атомов водорода, гелия и лития и сделайте заключение о возможности образования HeF_2 .
3. Нарисуйте схему трехцентровых МО, рассмотрите возможность образования и сравните устойчивость частиц XeF_2^+ ; XeF_2 ; XeF_2^- ; XeF_2^{2-} .
4. Напишите уравнения реакций последовательного гидролиза XeF_6 .
5. Для элементов пятого периода характерно образование октаэдрических оксоанионов. Вспомните формулы теллуровой и иодной кислот и выведите формулу перхсеноновой кислоты.
6. Исходя из значений I_1 (см. табл. 28.1), объясните, почему из всех благородных газов (исключая радон) ксенон образует максимальное число соединений.

Глава 29

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СВОЙСТВ ЭЛЕМЕНТОВ ГЛАВНЫХ ПОДГРУПП И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

В предыдущих главах мы познакомились лишь с самыми основными свойствами элементов и их соединений. Совершенно очевидно, что запомнить колоссальный объем фактического материала по свойствам всех веществ совершенно невозможно и, конечно, не нужно. Гораздо важнее представлять себе основные тенденции в изменении свойств и понимать причины, их определяющие.

Изучение химии, как и любой другой науки, не должно ограничиваться простым запоминанием фактов. Нужно научиться, используя минимальный фактический материал и периодический закон, получать общую картину химических свойств элементов и соединений.

Вспомните предсказания свойств экаалюминия и экакремния, сделанные Д. И. Менделеевым. Понимание и использование периодического закона позволяет многое сказать о свойствах практически любых соединений на основании небольшого набора известных фактов.

При изложении фактического материала неорганической химии мы старались показать Вам, что причины изменения свойств элементов определяются изменениями в строении электронных оболочек их атомов, а тенденции изменений свойств определяются периодическим законом.

В гл. 3 мы говорили о том, почему монотонное увеличение заряда ядра приводит к периодичности в электронном строении атомов и таких их свойств, как энергия ионизации или электроотрицательность. Теперь имеет смысл еще раз вернуться к периодическому закону и с позиций изменения электронного строения атомов обсудить тенденции в изменении уже специфических химических свойств — устойчивости соединений, окислительной (восстановительной) способности, кислотных (основных) свойств и т. д.

Говоря об электронном строении атомов, мы по-прежнему будем основываться на одноэлектронном приближении, т. е. считать, что на любой данный электрон воздействует только центрально-симметричное поле, образуемое эффективным зарядом. Эффективный заряд $Z_{эф}$ есть некоторая усредненная по специальным правилам вели-

чина, состоящая из заряда ядра и заряда всех остальных электронов. Величина $Z_{\text{эф}}$, действующего на данный конкретный электрон, зависит от пространственного распределения электронной плотности не только данного, но и всех остальных, прежде всего остальных, электронов. Одним из важных факторов, определяющих поведение внешних валентных электронов, является наличие внутренних максимумов в радиальном распределении их электронной плотности. Все эти вопросы подробно обсуждались в гл. 3, которую необходимо перечитать, прежде чем двигаться дальше.

Обсуждая тенденции изменений химических свойств элементов главных подгрупп в зависимости от электронного строения их атомов, мы будем считать, что, кроме, конечно, числа валентных электронов, химические свойства атомов определяются:

1) характером углового и радиального распределения электронной плотности валентных электронов, т. е. их квантовыми числами l и m ; отсюда обозначения s -элементы, p -элементы и т. д.;

2) размерами электронного облака валентных электронов, т. е. их квантовым числом n и $Z_{\text{эф}}$;

3) энергией связи валентных электронов с ядром, т. е. опять-таки n и $Z_{\text{эф}}$ [см. уравнение (3.2)]. Как уже было показано, $Z_{\text{эф}}$ определяется зарядом ядра и общим числом электронов. Задав l , например, рассматривая p -элементы, мы можем обсуждать либо влияние $Z_{\text{эф}}$ на химические свойства при постоянном n , но тогда число валентных электронов (в нейтральных атомах) будет меняться, либо влияние $Z_{\text{эф}}$ при постоянном числе электронов, но тогда n будет переменным.

Связывая обсуждение свойств с периодической системой, можно сказать, что, сохраняя постоянство n , мы обсуждаем свойства элементов одного периода, а сохраняя постоянным число электронов — свойства элементов одной группы. Обычно химики так и говорят: рассмотрим свойства s - и p -элементов третьего периода или рассмотрим свойства p -элементов пятой группы.

29.1. Характер изменения свойств s - и p -элементов в периодах

Итак, Вы перечли гл. 3, вспомнили, что $r_{\text{орб}}$ пропорционально n^2 и обратно пропорционально $Z_{\text{эф}}$, а $l \approx n^2 / Z_{\text{эф}}^2$, и мы можем приступить к обсуждению.

Наша задача будет заключаться в том, чтобы увидеть связь между изменением квантовых чисел валентных электронов атомов и изменением химических свойств соответствующих элементов.

Не вычисляя $Z_{\text{эф}}$, мы будем говорить лишь об основных тенденциях его изменений по отношению к определенным электронам, положив в основу рассмотрения заряд ядра или, что то же самое, атомный номер элемента. Прежде всего рассмотрим, как меняются размеры атомов.

На рис. 29.1 показана зависимость $r_{орб}$ от атомного номера, т. е. от заряда ядра для элементов третьего и четвертого периодов.

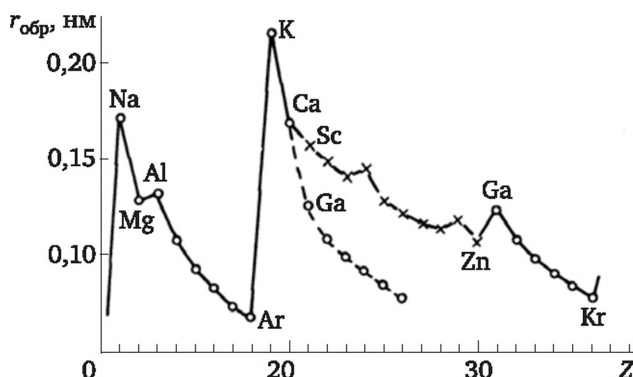


Рис. 29.1. Зависимость орбитального радиуса атомов элементов третьего и четвертого периодов от заряда ядра:

пунктиром соединены точки p -элементов четвертого периода, перенесенные на 10 единиц влево. Хорошо видно различие $r_{орб}$ для пар Mg, Al и Ca, Ga

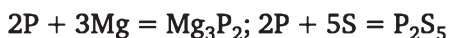
Орбитальный радиус атома Na много больше, чем предшествующего Ne ($r_{орб} = 0,035$ нм), так как единственный s -электрон хорошо экранирован полностью заполненной оболочкой, образовавшейся у атома Ne. Увеличение заряда ядра на единицу при переходе к Mg и появление второго s -электрона приводит к заметному уменьшению $r_{орб}$, так как s -электроны за счет внутренних максимумов хорошо «чувствуют» увеличение заряда. У элемента с $Z = 13$ появляется первый $3p$ -электрон. Внутренний максимум p -электронов дальше от ядра, чем у s -электронов, кроме того, $3s$ -электроны заметно экранируют $3p$ -электроны, в результате $r_{орб}$ атома Al даже больше, чем Mg. Дальнейшее увеличение заряда ядра и увеличение числа p -электронов сопровождается увеличением и уменьшением $r_{орб}$ вплоть до Ar.

Как же изменения $Z_{эф}$ и $r_{орб}$ сказываются на химических свойствах? Прежде всего, увеличение $Z_{эф}$ при постоянном n ведет к увеличению потенциала ионизации, а это, в свою очередь, к увеличению электроотрицательности.

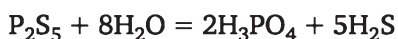
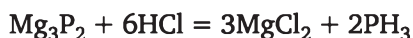
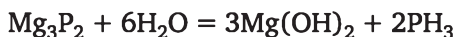
Увеличение I при одновременном увеличении числа валентных электронов, все более заполняющих зону проводимости, приводит к ослаблению металлических и усилению неметаллических свойств простых веществ элементов по мере увеличения их атомного номера и уменьшения $r_{орб}$ в периоде. В этом же направлении увеличение электроотрицательности сопровождается ослаблением восстановительных и усилением окислительных свойств.

Отсюда следует, что произвольно выбранный элемент при образовании бинарных соединений будет выступать в роли окислителя по отношению к соседям, расположенным слева, и в роли восстановителя по отношению к соседям справа. Например, взаимодействие фосфора

с магнием и серой приводит к образованию фосфида магния и сульфида фосфора:



В соответствии со степенями окисления фосфора в этих соединениях идет их гидролиз, взаимодействие с неокисляющими кислотами или основаниями:



Совершенно аналогично ведет себя бор при образовании соединений с литием и азотом или теллур при взаимодействии с сурьмой и иодом.

Чем дальше друг от друга расположены элементы в периоде (т. е. чем больше разность их электроотрицательностей и $r_{орб}$), тем ближе их бинарные соединения по своим свойствам к солям. Например, арсенид галлия, подобно германию, имеет алмазоподобную решетку с ковалентными связями, тогда как бромид калия — типичная соль с ионным характером связи в кристалле.

С этих же позиций можно проследить в зависимости от Z при постоянном n изменение свойств и более сложных соединений, например гидроксопроизводных.

Рассмотрим фрагмент Э—О—Н. Если электроотрицательности Н и Э близки, то полярности связей Э—О и О—Н примерно одинаковы, а значит, диссоциация ЭОН в водном растворе будет равновероятно протекать как с образованием протона (гидроксония) по типу $ЭОН = ЭО^- + H^+$, так и с образованием иона гидроксида по типу $ЭОН = Э^+ + OH^-$ (см. параграф 16.2).

Если электроотрицательность элемента Э существенно меньше, чем электроотрицательность водорода (такие элементы расположены в начале периода), то полярность связи Э—О будет больше, чем связи О—Н, и диссоциация будет идти с образованием гидроксид-иона, в противном случае диссоциация будет идти с образованием протона (иона гидроксония), как это видно на примере пары NaOH и ClOH.

Таким образом, увеличение электроотрицательности элементов при движении по периоду слева направо приводит к росту кислотных свойств гидроксидов и закономерному переходу от оснований к кислотам.

Вернемся к рис. 29.1. Появление 4s-электрона приводит к резкому увеличению размера атома калия по сравнению с атомом Ar. Далее $r_{орб}$ уменьшается и общая тенденция его изменения подобна той, кото-

рая была в третьем периоде. Существенное различие в том (см. параграф 3.5), что в четвертом периоде происходит заполнение 3d-оболочки. Вслед за кальцием, от Sc до Zn, идет первый переходный ряд (первая вставная декада), и заряды ядер атомов кальция и галлия отличаются не на единицу, как в случае Mg — Al, а на 11 единиц. Для того чтобы подчеркнуть возникающие при этом изменения, кривая $r_{орб}$ (Ca — Kr) на рисунке перенесена на 10 единиц влево (пунктирная кривая). Хорошо видно, что появление внутренней 3d-оболочки приводит к значительному уменьшению размеров атомов и $r_{орб}$ Ga оказывается существенно меньше (а не больше, как можно было бы предполагать по аналогии с Mg — Al), чем $r_{орб}$ Ca. Уменьшение $r_{орб}$, увеличение I и электроотрицательности — все это приводит к усилению неметаллических свойств 4p-элементов по сравнению с тем, что могло бы быть при отсутствии 3d-оболочки. В то же время основная тенденция изменения $r_{орб}$ при переходе от Ga к Kr сохраняется такой же, как и при переходе от Al к Ar.

Таким образом, при увеличении заряда ядра (атомного номера) в пределах одного периода всегда возрастает $Z_{эф}$, уменьшается $r_{орб}$ и происходит переход от металлов к неметаллам. Те изменения, которые возникают в результате появления d- или f-оболочек, проявляются в большей степени на изменении свойств элементов в группах, когда число валентных электронов и конфигурация внешней электронной оболочки сохраняются, а меняется в соответствии с изменением главного квантового числа n .

29.2. Характер изменения свойств s- и p-элементов в группах.

Вторичная периодичность и эффект инертной пары

На рис. 29.2 показано изменение $r_{орб}$ в трех группах периодической системы — группе благородных газов, щелочных металлов и элементов третьей группы.

Атомы благородных газов имеют полностью заполненные s- и p-электронные оболочки, для данного n заряд ядра их атомов максимален и электроны хорошо его «чувствуют», так как, образуя одну оболочку, они относительно плохо экранируют друг друга.

В каждом периоде атомы благородных газов имеют наименьшее значение $r_{орб}$. По мере увеличения главного квантового числа n внешних электронов размеры атомов увеличиваются и $r_{орб}$ возрастает в ряду He — Rn. Можно полагать, что в атоме гелия межэлектронное отталкивание ближайших к ядру электронов особенно велико и поэтому $r_{орб}$ несколько завышено. В целом, если отбросить детали, зависимость $r_{орб}$ от заряда ядра для благородных газов передается сравнительно плавно возрастающей кривой.

Появление одного s-электрона сверх оболочки благородного газа в атомах щелочных металлов приводит к резкому увеличению $r_{орб}$, который, хотя и менее плавно, чем у благородных газов, но растет

с ростом n . Близкий характер зависимости $r_{орб} = f(Z)$ для благородных газов и щелочных металлов обусловлен тем, что на кривых радиального распределения s -электронов имеются максимумы, расположенные в непосредственной близости от ядра (см. параграф 3.4), и поэтому s -электроны более «чувствительны» к заряду ядра, чем к характеру экранирующих электронов. Как мы увидим дальше, аналогично изменяется и $r_{орб}$ для s -элементов второй группы.

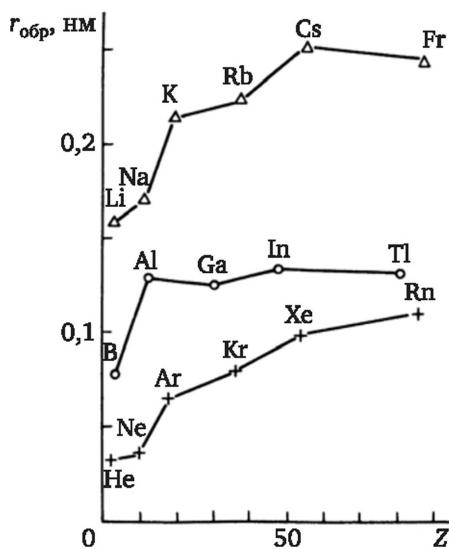


Рис. 29.2. Зависимость орбитального радиуса от заряда ядра в группах периодической системы

Переход от s - к p -элементам происходит в разных периодах по-разному. Появление d - и f -электронов приводит к тому, что разность зарядов ядер элементов II и III групп оказывается в разных периодах различной и составляет 1 для пар Be — B и Mg — Al, 11 для Ca — Ga и Sr — In и 25 единиц для Ba — Tl. Разумеется, возрастание заряда ядра сопровождается и увеличением общего числа электронов, поэтому $Z_{эф}$ меняется не очень сильно, но наличие внутренних максимумов в радиальном распределении электронной плотности p -электронов приводит к тому, что они «чувствуют» увеличение заряда ядра и это приводит к заметному уменьшению $r_{орб}$.

Для элементов третьего и четвертого периодов характер изменения $r_{орб}$ показан на рис. 29.1, а для всей третьей группы на рис. 29.2. Хорошо видно, что от бора к алюминию $r_{орб}$ заметно увеличивается, а для остальных элементов орбитальные радиусы близки. Более того, на рис. 29.2 видно, что для галлия $r_{орб}$ оказывается даже меньше, чем и для алюминия и для индия, т. е. кривая $r_{орб}$ элементов III группы, в отличие от кривых благородных газов и щелочных металлов, проходит через минимум у Ga. На рис. 29.2 видно, что и в других группах точки, отвечающие $r_{орб}$ элементов, следующих за первым переходным

рядом (Kr, Rb), оказываются заниженными, т. е. появление первого переходного ряда существенным образом влияет на свойства всех следующих за ним элементов.

В чем проявляется это влияние? Уменьшение $r_{орб}$ означает увеличение потенциала ионизации, ослабление металлических свойств, усиление окислительных свойств, усиление склонности к гидролизу катионов и т. д. Увеличение I в свою очередь приводит к уменьшению в выигрыше энергии при образовании соединений, особенно высших степеней окисления. Это обусловлено тем, что для s -электронов больше, чем для p -электронов, поэтому при участии s -электронов в образовании связей происходит относительное уменьшение устойчивости соединения.

Сопоставление некоторых характеристик элементов II и III групп приведено на рис. 29.3. Во всех случаях зависимости величин, характеризующих определенное свойство, от атомного номера либо повторяют ход $r_{орб}$, либо являются его зеркальным отражением. Существенно отметить, что это относится не только к характеристикам атомов (I_2 или электроотрицательность) или к типично энергетическим характеристикам соединений ($\Delta H_f^\circ \text{ЭCl}_x$ или $E^\circ M^{q+} / M$), но и к таким, казалось бы, далеким от электронного строения атомов характеристикам, как растворимость солей или их температуры плавления.

Само явление немонотонного изменения свойств элементов и их соединений в группах, связанное с особенностями свойств элементов четвертого периода, получило название вторичной периодичности.

Вы можете, читатель, еще раз перелистать главы, посвященные химии элементов главных подгрупп, и увидеть проявления вторичной периодичности, например, в неустойчивости пентахлорида мышьяка, в способности селеновой кислоты растворять золото, в трудностях получения бромной кислоты и т. д.

При переходе от четвертого к пятому периоду ситуация повторяется, и появление второго ряда переходных металлов вновь приводит к относительному уменьшению $r_{орб}$, но и в этом случае, именно потому, что все повторяется, увеличение n и связанное с этим относительное увеличение $r_{орб}$ приводит к небольшому общему увеличению $r_{орб}$ In (0,1328 нм) не только по сравнению с $r_{орб}$ Ga (0,1254 нм), но и относительно $r_{орб}$ Al (0,1312 нм).

Новый поворот событий возникает в шестом периоде, после того как появляются f -элементы. В этом случае увеличение заряда ядра Tl по сравнению с Ba на 25 единиц приводит к существенному различию в значениях $Z_{эф}$, действующего на $6s$ - и $6p$ -электроны, и свойства элементов в группах вновь заметно меняются. Поскольку $4f$ -электроны — внутренние, их появление в меньшей мере, чем d -электронов, сказывается на $r_{орб}$, и при переходе от In к Tl $r_{орб}$ почти не меняется ($r_{орб}$ Tl = 0,1319 нм). В результате I_1 , характеризующий энергию отрыва p -электрона, для Tl почти не отличается от потенциалов ионизации других элементов группы (рис. 29.4), в то же время I_2 , т. е. характеристика энергии отрыва s -электрона, у таллия существенно больше, чем у индия. Поэтому $6s$ -электроны p -элементов шестого периода гораздо

менее «охотно» участвуют в образовании химических связей, чем бр-электроны, и для этих элементов более характерны степени окисления на 2 единицы меньше, чем номер группы, а высшие формы оказываются менее устойчивыми, чем низшие. Это хорошо видно из сравнения свойств соединения In(I) и Tl(I) , Sn(II) и Pb(II) , Sn(IV) и Pb(IV) и т. д.

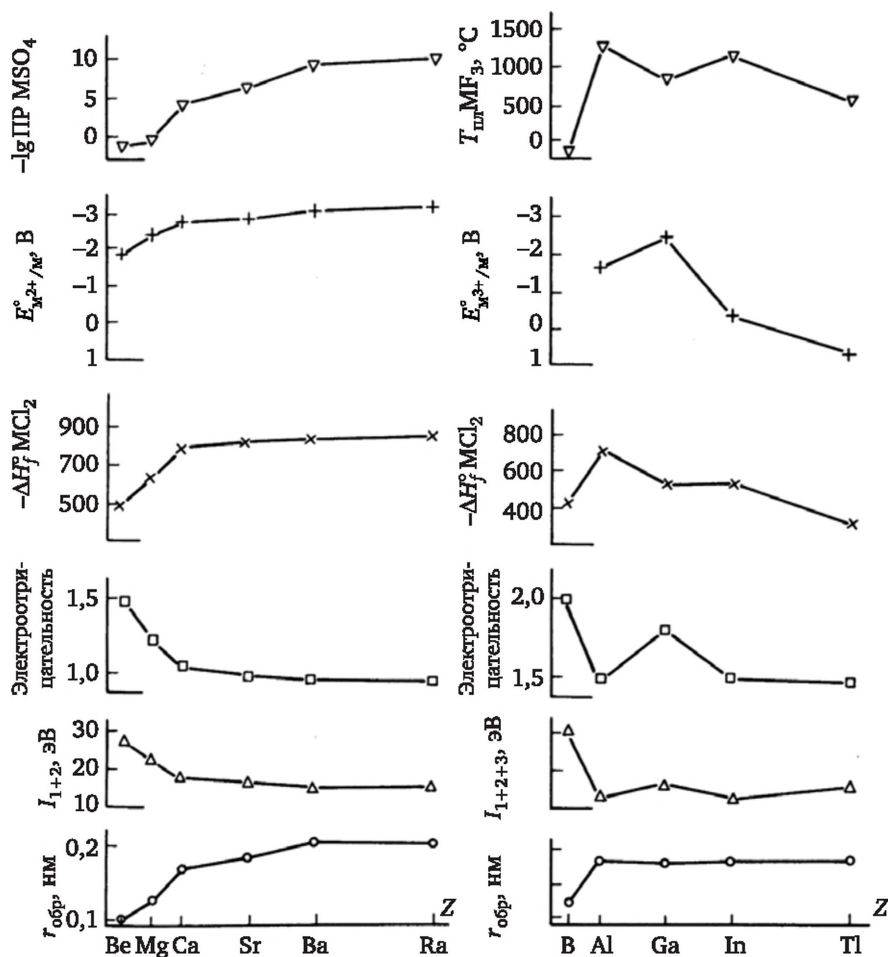


Рис. 29.3. Характер изменения свойств атомов соединений элементов II и III групп в зависимости от заряда ядра:

во II группе кривые в основном монотонные, тогда как в III группе — немонотонные. Немонотонность в изменении свойств по группе есть вторичная периодичность

Например, конкуренция степеней окисления +2 и +4 для элементов IV группы может быть количественно охарактеризована энтальпией реакции диспропорционирования $2\text{ЭO (кр)} = \text{Э (кр)} + \text{ЭO}_2 \text{ (кр)}$:

Э	Si	Ge	Sn	Pb
ΔH° , кДж	-280	-71	-9	+158

Из этих данных очевидно, что в стандартных условиях монооксиды кремния и германия едва ли могут существовать, SnO , вероятно, может быть получен в кинетически заторможенном состоянии, а PbO вполне устойчив. Действительно, мы видели, что соединения со степенью окисления +2 совершенно не характерны для кремния и германия и, наоборот, очень характерны для свинца, а PbO_2 — сильный окислитель.

Другой пример. На рис. 29.5 приведены значения стандартных восстановительных потенциалов переходов $\text{Э(III)} / \text{Э}$ и $\text{Э(V)} / \text{Э(III)}$ для элементов V группы. В случае фосфора оба потенциала близки и отрицательны. Это означает, что и сам фосфор, и его производные, отвечающие степени окисления +3, — сильные восстановители, а соединения высшей степени окисления +5 вполне устойчивы и практически не проявляют окислительных свойств. При переходе к висмуту E° становится положительным. Это означает, что восстановительные свойства Bi выражены хуже, чем у P , а окислительные свойства для Bi(+3) более характерны, чем для P(+3) . Но самая существенная разница между фосфором и висмутом в том, что для висмута $E_2^\circ \gg E_1^\circ$, тогда как для фосфора они близки. Большое положительное значение $E_2^\circ \text{NaBiO}_3 / \text{Bi}^{3+}$, равное 1,8 В, позволяет сделать следующие заключения: 1) соединения Bi(+5) — очень сильные окислители; 2) ионы BiO_3^- или BiO_4^{3-} термодинамически неустойчивы в присутствии воды (в растворах или при контакте с атмосферным воздухом), так как $E_2^\circ > 1,23 \text{ В}$ (см. параграф 18.5). Отметим, что на ходе изменения обоих потенциалов по группе сказывается и вторичная периодичность.

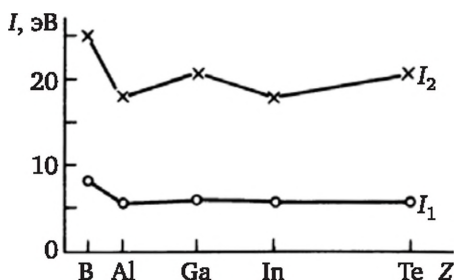


Рис. 29.4. Зависимость первого I_1 и второго I_2 потенциалов ионизации атомов элементов III группы от заряда ядра

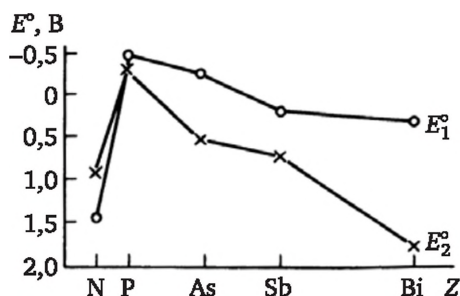


Рис. 29.5. Изменение стандартных потенциалов переходов $\text{Э(III)} / \text{Э}$ (E_1°) и $\text{Э(V)} / \text{Э(III)}$ (E_2°) элементов V группы в зависимости от заряда ядра

Итак, в высших степенях окисления p -элементы шестого периода оказываются сильными окислителями и, как правило, не могут сосуществовать с такими сильными восстановителями, как I(-1) или S(-2) . Поэтому, например, невозможно получить Bi_2S_5 или PbI_4 . Даже хлор-ион окисляется PbO_2 при реакции



Само явление пониженной склонности $6s$ -электронов к участию в образовании химической связи и, как следствие этого, уменьшение устойчивости высших форм $6p$ -элементов часто называют эффектом инертной пары.

29.3. Особенности химии элементов второго периода

Обсуждая изменение свойств элементов в группах, мы сосредоточили свое внимание на особенностях представителей четвертого и шестого периодов, однако на рис. 29.2—29.5 хорошо видно, что свойства бора и азота — элементов второго периода — существенно отличаются от свойств остальных элементов группы. При изучении свойств элементов главных подгрупп Вы, конечно же, обратили внимание на особенности поведения углерода, азота, кислорода. Уже Менделеев видел эти особенности и называл элементы второго периода типическими (см. параграф 2.2).

Основной причиной, по которой выделяются элементы второго периода, особенно $2p$ -элементы, является состояние $2p$ -электронов. Впервые появляющиеся, начиная с бора, электроны с вторым квантовым числом $l = 1$, подобно $1s$ -электронам, имеют только один максимум в радиальном распределении электронной плотности, который расположен на ближайшем возможном для $l = 1$ расстоянии от ядра. В этом случае $1s$ - и $2s$ -электроны, имеющие отличное от $2p$ -электронов радиальное распределение, недостаточно эффективно экранируют их от ядра, и $Z_{\text{эф}}$ для $2p$ -электронов оказывается заметно больше, чем для $3p$ -, $4p$ -электронов и т. д. Именно поэтому разница в $r_{\text{орб}}$ бора и алюминия ($0,054$ нм) оказывается заметно больше, чем, например, для пары Li , Na ($0,013$ нм), как это хорошо видно на рис. 29.2.

Мы уже говорили, что малые $r_{\text{орб}}$ — это значит большие I , электроотрицательности и выраженные неметаллические свойства. Действительно, даже бериллий проявляет заметные амфотерные свойства, а в конце периода находятся наиболее типичные из всех неметаллов — азот, кислород, фтор.

Есть еще, по крайней мере, две особенности элементов второго периода, связанные с их электронным строением, о которых необходимо упомянуть.

Во-первых, наличие в слое с $n = 2$ всего четырех атомных орбиталей. Это означает, что независимо от числа валентных электронов любой элемент второго периода не может образовать более четырех ковалентных связей. Здесь уместно вспомнить число гидратации ионов $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4^+$ и $\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$, димеризацию галогенидов бериллия, КЧ углерода в органических соединениях, тетраэдры BO_4 в боросиликатных структурах, ионы NH_4^+ и BH_4^- и т. д.

Во-вторых, и это, пожалуй, один из самых важных аспектов химии элементов второго периода, тенденция к образованию устойчивых кратных связей. Обсуждая в разд. 4 проблемы образования и устой-

чивости химических связей, мы говорили, что перекрывание валентных орбиталей есть необходимое условие для образования химической связи. В атомах элементов 2-го периода размеры валентных $2p$ -АО существенно больше, чем исключительно малые размеры единственной основной $1s$ -орбитали. Это чрезвычайно важное обстоятельство приводит к тому, что между $2p$ -АО осуществляются эффективные перекрывания при образовании не только σ_p -, но и π_p -связей. Более того, в схеме МО для молекул C_2 и N_2 π_{p-p} -связывающие орбитали лежат энергетически ниже, чем σ_p -орбиталь. Именно тенденция к образованию кратных связей приводит к различию в состояниях и свойствах таких веществ, как CO_2 и SiO_2 или N_2O_5 и P_4O_{10} . Можно сказать, что, если в состав некоторого вещества, образованного элементами главных подгрупп, не входят элементы второго периода, то почти наверняка в этом веществе нет прочных кратных связей.

Конечно, надо иметь в виду, что представления о кратности, а точнее, о порядке связи как разности между числом электронных пар на связывающих и разрыхляющих МО передают изменения кратности на $1/2$ (на 1 электрон). Реально эти изменения могут быть более тонкими, но несомненно, что из всех элементов главных подгрупп связи с максимальной кратностью могут образовать только элементы второго периода¹.

29.4. Диагональное сходство элементов главных подгрупп

Если в короткопериодной форме периодической системы провести диагональ слева вниз направо, то элементы главных подгрупп, расположенные на этой диагонали, будут обладать некоторыми сходными свойствами. Мы уже упоминали о диагональном сходстве на примерах пар В — Si и Ве — Al. Теперь мы можем рассмотреть общие причины такого сходства.

Обсуждая изменение свойств элементов по периодам и группам, мы видели, что при движении по периоду слева направо увеличение Z при постоянном n приводит к росту $Z_{эф}$, увеличению I и электроотрицательности. При движении по группе сверху вниз, т. е. при увеличении Z и n , но сохранении заселенности валентных АО, в целом, с учетом вторичной периодичности $Z_{эф}$ меняется мало, а увеличение n приводит к уменьшению I и электроотрицательности. В результате элементы с максимальными электроотрицательностями — типичные неметаллы — сосредоточены в правом верхнем углу периодической системы, элементы с минимальными электроотрицательностями — типичные металлы — в левом нижнем углу, а вблизи диагонали, идущей слева вниз направо, расположены амфотерные элементы — это Ве, Al, Ga, Ge, As, Te, I.

¹ При обсуждении свойств переходных металлов мы увидим, что образуемые ими связи металл — металл имеют зачастую очень высокую кратность (до 4).

Конечно, и на этой диагонали происходит некоторое усиление неметаллических свойств, и в этом отношении Ве и I различаются довольно сильно, но все же амфотерность этих элементов выражена вполне отчетливо.

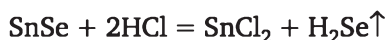
29.5. Использование общих закономерностей при рассмотрении свойств соединений элементов главных подгрупп

Опираясь на периодический закон, рассмотренные общие закономерности в изменении свойств и небольшой фактический материал по свойствам наиболее важных элементов, можно вполне надежно предсказать многие свойства незнакомых соединений.

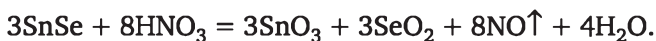
Рассмотрим конкретный пример.

Что можно сказать о свойствах соединений олова с селеном? Найдём эти элементы в периодической системе. Оба они расположены вблизи диагонали, соответствующей амфотерным элементам, значит, их электроотрицательности не сильно различаются и характер связи ближе к ковалентному, чем к ионному. Селен расположен правее, а олово — левее диагонали, значит, селен будет выступать в роли окислителя и в соединениях с оловом находиться в степени окисления -2 . Олово, как элемент IV группы, может проявлять степени окисления $+2$ и $+4$, причем во втором случае оно должно обладать заметными окислительными свойствами. Так как Se^{2-} должен быть сильным восстановителем (сильнее, чем S^{2-}), то, вероятно, SnSe_2 будет термодинамически менее устойчив, чем SnSe .

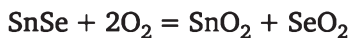
И у олова, и у селена при образовании связи в SnSe участвуют по два электрона, но для элементов четвертого и пятого периодов образование кратных связей не характерно, значит, молекулы с кратными связями $\text{Sn}=\text{Se}$ должны быть менее устойчивы (при стандартных условиях), чем цепочечная структура $-\text{Sn}-\text{Se}-\text{Sn}-\text{Se}-$. Следовательно, селенид олова — координационный кристалл с системой ковалентных и, вероятно, неравноценных связей. Такой вывод следует из того, что для крупного атома олова должно быть характерно более высокое КЧ, чем КЧ = 2 в цепи. Это означает, что цепи будут «сшиваться» за счет донорно-акцепторного взаимодействия неподеленных пар селена и вакантных орбиталей олова. Поэтому SnSe , вероятно, нерастворим в воде и при стандартных условиях мало реакционно способен. В то же время возможны реакции с кислотами, как с неокисляющими



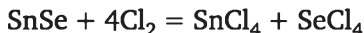
так и с окисляющими



При нагревании в кислороде или на воздухе SnSe должен сгорать, образуя оксиды:



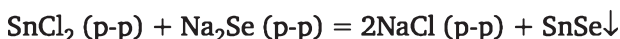
Подобным же образом при нагревании должна идти экзотермическая реакция с хлором (или другими галогенами):



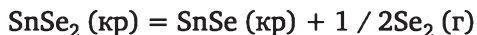
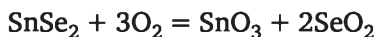
Поскольку олово и селен должны иметь близкие значения электроотрицательности, энергии всех трех связей Sn—Sn, Se—Se и Sn—Se не должны сильно различаться, а значит, прямой твердофазный синтез



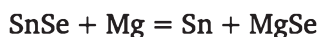
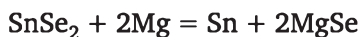
должен сопровождаться весьма небольшим энергетическим эффектом и, следовательно, протекать плохо, и, вероятно, селенид олова лучше получать косвенным путем, например по реакции:



Что касается SnSe₂, то кристаллы этого соединения должны иметь еще более ярко выраженную атомную решетку (так как олово образует четыре связи и становится возможным образование объемной структуры), и при стандартных условиях диселенид должен быть еще менее реакционноспособен, чем моноселенид, но при повышении температуры он должен либо окисляться, либо диссоциировать:



Так как олово в селенидах может проявлять окислительные свойства, для них возможны реакции с восстановителями, например с активными металлами:



В частности, возможна и реакция восстановления SnSe₂ оловом:



Вот такие заключения о свойствах соединений олова с селеном смогли сделать авторы, исходя из положения этих элементов в периодической системе. А теперь Вы, читатель, глядя на периодическую систему, предскажите свойства, например, оксидов мышьяка или бромида алюминия. Напишите все формулы и уравнения реакций, подтверждающие Ваши заключения, а затем проверьте себя, найдя соответствующие места в книге.

Контрольные вопросы

1. Как связан потенциал ионизации атома с главным квантовым числом валентного электрона и эффективным зарядом, действующим на этот электрон?

2. Среди всех электронов, находящихся в атоме криптона, есть $3s$ -, $3p$ - и $3d$ -электроны. Одинаковы ли эффективные заряды, действующие на эти электроны в одноэлектронном приближении?

3. Объясните, почему $Z_{\text{эф}}$ для $6s$ -электронов заметно больше, чем для $6p$ -электронов.

4. Объясните, почему появление p -электрона сопровождается увеличением размера атома алюминия по сравнению с атомом магния, а появление p -электрона в атоме галлия — уменьшением его размера по сравнению с кальцием.

5. Существуют кристаллические соединения $\text{In}(\text{ClO}_4)_3$ и $\text{I}(\text{ClO}_4)_3$, в которых состояния индия и иода максимально близки к In^{3+} и I^{3+} . Какой из этих катионов будет в большей степени гидролизироваться при растворении перхлоратов в воде?

6. Для всех элементов V группы известны трифториды и трихлориды. Пентафториды существуют для всех элементов, кроме азота, а пентахлориды известны только для фосфора и сурьмы. Исходя из электронного строения атомов, объясните такой характер устойчивости галогенидов.

7. Моногалогениды магния и алюминия устойчивы только в газовой фазе при высоких температурах, а при стандартных условиях они экзотермически диспропорционируют. Моногалогениды бария ведут себя подобно соединениям магния, а моногалогениды таллия вполне устойчивы. Исходя из электронного строения атомов, объясните сходство свойств моногалогенидов Mg , Ba , Al и отличие от них моногалогенидов Tl .

8. Электроотрицательности хлора и азота практически равны, но хлор образует ClF_7 , тогда как азот образует только NF_3 . Объясните, почему азот не образует пентафторида.

9. Известны многочисленные комплексные соединения типа $\text{M}[\text{ЭF}_{x+1}]$, где M — щелочной металл, а Э — различные элементы II—VII групп. Легко получают фторобериллаты щелочных металлов, HBF_4 — одна из очень устойчивых и сильных кислот. Но ни CF_4 , ни NF_3 не образуют подобных соединений. Объясните, в чем причина различия в поведении BF_3 , CF_4 , NF_3 , имея в виду, что существуют и хорошо изучены H_2SiF_6 и KPF_6 .

10. Вдоль диагонали, идущей по периодической системе слева вниз направо, расположены амфотерные элементы. Как меняются свойства элементов, расположенных вдоль диагонали, идущей слева вверх направо?

11. Исходя из положения элементов в периодической системе, предскажите свойства: 1) трихлорида иода; 2) соединения мышьяка с индием; 3) соединения стронция с иодом; 4) тетрахлорида свинца.

Часть шестая

ХИМИЯ ПЕРЕХОДНЫХ

ЭЛЕМЕНТОВ

Глава 30

ВВЕДЕНИЕ В ХИМИЮ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Переходные элементы — это элементы дополнительных подгрупп, образующие три декады *d*-элементов, или три ряда, и два семейства *f*-элементов — лантаноиды и актиноиды — по 14 элементов в каждом, всего 58 элементов, т. е. больше половины периодической таблицы.

Атомы переходных элементов в основном состоянии и их ионы в характерных состояниях окисления часто имеют незамкнутую *d*- или *f*-оболочку, и их соединения содержат неспаренные электроны. Это отражается на физических и химических свойствах элементов, определяет окраску и магнитные свойства их соединений, но не делает их похожими на свободные радикалы типа CH_3 . Дело в том, что несколько меньшая радиальная протяженность валентных *d*- и особенно *f*-орбиталей по сравнению с *s*- и *p*-орбиталями приводит к некоторому снижению их участия в образовании обычных ковалентных связей, поэтому соединения с неспаренными *d*- и *f*-электронами могут быть весьма инертными кинетически и устойчивыми термодинамически.

Наряду с этим наличие большого числа валентных орбиталей, часть которых остается вакантной у всех атомов и ионов переходных металлов, а также более высокая, чем у щелочных и щелочноземельных металлов, электроотрицательность придают ионам переходных элементов свойства акцепторов электронных пар. Это обеспечивает им возможность образовывать координационные связи с донорными лигандами и выступать в качестве прекрасных комплексообразователей.

Поэтому именно способность к координации с участием *d*- и в меньшей степени *f*-орбиталей составляет основу химии переходных элементов и делает ее во многих отношениях отличной от химии элементов главных подгрупп, располагающих лишь *s*- и *p*-валентными орбиталями. Хотя мы уже встречались с комплексными соединениями в параграфе 17.4 (хорошо, если Вы посмотрите его еще раз), но для достаточно глубокого понимания химии переходных металлов необходимо более серьезно познакомиться с пространственным и электронным строением координационных соединений, их физико-химическими свойствами и реакционной способностью.

30.1. Комплексные соединения. Основы координационной теории Вернера

Важнейшие понятия атомно-молекулярной теории: валентность, степень окисления, их конкретные значения для определенных элементов — вошли в арсенал естествознания в результате изучения огромного числа химических соединений — оксидов, кислот, оснований, солей и т. д. Однако, уже начиная с XVIII в., среди описанных соединений стали появляться несколько необычные соли, не подчиняющиеся установленным валентным соотношениям. К таким соединениям принадлежали описанная Дисбахом «прусская голубая соль» $\text{KCN} \times \times \text{Fe}(\text{CN})_2 \cdot \text{Fe}(\text{CN})_3$, полученный Тассером необычный хлорид кобальта $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ и многие другие. От известных кристаллогидратов типа $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и двойных солей типа $\text{CaCl}_2 \cdot \text{BaCl}_2$ они отличались тем, что не диссоциировали полностью при растворении на составляющие их ионы и не отщепляли молекулы типа H_2O или NH_3 , а образовывали в растворе какие-то более сложные, но вполне устойчивые частицы — комплексы. Соединения такого типа, в отличие от обычных простых соединений, стали называть комплексными.

Долгое время строение этих соединений оставалось непонятным. Число комплексных соединений росло, расширялся круг элементов, способных, как оказалось, давать такие соединения — в него кроме железа и кобальта вошли многие переходные и непереходные элементы: платина, иридий, хром, серебро, ртуть, кадмий и другие. Названия этих соединений, естественно, не были рациональными, а связывались с их внешним видом или именем исследователя, например пурпуреохлорид кобальта $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ или зеленая соль Магнуса $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$. Были предприняты попытки объяснить, что скрывается за таинственной точкой, связывающей друг с другом формулы двух или нескольких простых соединений, но эти попытки не выдерживали испытания временем, так как не могли удовлетворительно объяснить всю совокупность все более обогащающихся экспериментальных сведений о комплексах. Основная заслуга в создании современных представлений о строении комплексных соединений принадлежит швейцарскому химику Альфреду Вернеру, сформулировавшему в 1893 г. (ему в это время было 26 лет) основные положения так называемой координационной теории.

Исходным экспериментальным материалом Вернеру служили состав комплексных соединений, число изомеров, общее число ионов, образующихся при диссоциации соли в растворе, определяемое по его электрической проводимости, а также число простых ионов, не входящих в комплекс, например ионов Cl^- , легко осаждаемых ионами серебра. Анализ большой совокупности подобных данных позволил Вернеру сделать следующие выводы:

1. Большинство элементов способно выступать в качестве комплекссообразователей, проявляя при этом два типа валентности: главную, или, на современном языке, степень окисления, и побочную — координационное число.

2. Элемент-комплекссообразователь стремится насытить и главную и побочную валентности. Главная насыщается только анионами, а побочная — как анионами, так и нейтральными молекулами.

3. Побочная валентность фиксирована в пространстве.

Поясним характер рассуждений и выводов Вернера на примере двух хлоридов кобальта: лутеохлорида (желтого) $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ и пурпуреохлорида $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$. Молярная проводимость их растворов говорит об образовании четырех или трех ионов соответственно при растворении вещества в воде, причем при взаимодействии с нитратом серебра легко осаждаются соответственно три и два иона хлора. Этим данным отвечает формула лутеосоли $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. Главная валентность кобальта, или его степень окисления, равна трем и насыщена тремя ионами Cl^- , а побочная — координационное число — шести и насыщена шестью молекулами аммиака. Соль диссоциирует на три иона хлора и один комплексный катион $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, состоящий из центрального иона Co^{3+} и шести лигандов — молекул аммиака, присоединенных к центральному иону через атом азота за счет направленных координационных (донорно-акцепторных) связей. Каждая молекула аммиака является донором одной неподеленной пары электронов, а ион Co^{3+} , имеющий шесть электронов на девяти валентных орбиталях, — акцептором шести электронных пар. Центральный атом вместе с лигандами образует внутреннюю сферу комплексного соединения $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (при записи ее обычно заключают в квадратные скобки), а противоионы (три иона хлора в данном случае) — внешнюю сферу. Связь между внутренней и внешней сферой аналогична связи между катионами и анионами в простых солях.

Современная формула пурпуреохлорида кобальта $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$. Здесь кобальт по-прежнему находится в степени окисления три, т. е. это соединение Co(III) , и его КЧ равно шести. Один ион хлора входит во внутреннюю сферу и не осаждается серебром так легко и быстро, как два внешнесферных. Напомним, что лиганды внутренней сферы способны в определенной степени отщепляться — эти вопросы более подробно рассмотрены в параграфе 30.6, посвященном устойчивости комплексов в растворе.

Согласно третьему выводу Вернера внутренняя координационная сфера комплекса имеет определенное пространственное строение. Так, наиболее распространенное КЧ шесть реализуется обычно в виде октаэдра, правильного или искаженного, КЧ четыре — в виде тетраэдра или плоского квадрата и т. д. Этот вывод базировался на сопоставлении числа наблюдаемых и возможных для данного координационного полиэдра пространственных изомеров. Например, для КЧ шесть, как видно на рис. 30.1, действительно характерен октаэдр.

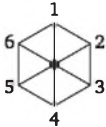
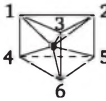
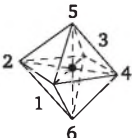
Ком- плекс	Возможное строение изомера			Число известных изомеров
	плоский шести- угольник	тригональная при- зма	октаэдр	
				
MA_5B	1	1	1	1
MA_4B_2	3 (1,2; 1,3; 1,4)	3 (1,2; 1,4; 1,5)	2 (1,2; 1,3)	2
MA_3B_3	3 (1,2,3; 1,2,4; 1,3,5)	3 (1,2,3; 1,2,4; 1,2,6)	2 (1,2,3; 1,2,5)	2

Рис. 30.1. Число пространственных изомеров для комплексов с координационным числом шесть:
в скобках указаны положения лигандов В

В настоящее время координационная теория, многократно проверенная посредством разнообразных современных структурных методов, является общепризнанной. В сочетании с представлениями об электронном строении координационных соединений она успешно используется для интерпретации свойств существующих и для предсказания свойств новых соединений.

В общем случае элементарное описание внутренней сферы комплекса с позиции координационной теории наряду с составом и зарядом включает следующие сведения:

- 1) состояние окисления центрального атома (иона);
- 2) его координационное число;
- 3) пространственная структура комплекса и конкретного изомера.

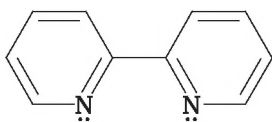
Состояние окисления центрального атома определяют по обычным правилам, учитывая заряд комплекса в целом и заряды лигандов.

В качестве лигандов могут выступать нейтральные молекулы (H_2O , NH_3 и различные амины, фосфины, CO , C_2H_4 и многие другие) или анионы — одноатомные (F^- , Cl^- , S^{2-} , O^{2-} , N^{3-} и др.) и многоатомные (CN^- , NCS^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , $S_2O_3^{2-}$ и др.). Анионные лиганды в отличие от молекулярных имеют групповое название ацидолигандов.

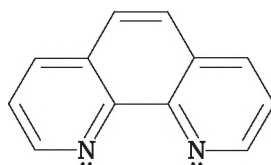
Очевидно, что координация лиганда у центрального атома сопряжена с образованием химической связи между ними и, соответственно, с перераспределением электронной плотности по сравнению с теми же свободными частицами. Это означает, что реальные заряды атомов или некоторых групп атомов, как и во всех остальных соединениях, не совпадают с их состояниями окисления. Например, в гексацианоферратах(II) и (III) — $Fe(CN)_6^{4-}$ и $Fe(CN)_6^{3-}$ — заряды атомов железа, по данным современных физико-химических методов анализа, близки друг к другу и составляют около +1.

Определение координационного числа в большинстве случаев не вызывает затруднений — надо просто сосчитать общее число лигандов, входящих в состав комплекса. При этом, правда, предполагается, что один лиганд занимает одно координационное место, т. е. у любого лиганда, даже многоатомного, лишь один атом связан с центральным атомом. Такие лиганды называются монодентатными — «однозубыми» в переводе с латинского. К ним принадлежат очень многие лиганды: во-первых, все одноатомные анионы, во-вторых, многоатомные лиганды, у которых одна или несколько неподеленных пар электронов принадлежит одному атому (типа NH_3 , H_2O , $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$), и, в-третьих, многоатомные лиганды, структура которых такова, что только один донорный атом может занять координационное место у центрального атома (NO_2^- , SCN^- , N_3^- и т. п.).

Лиганды, занимающие два координационных места, носят название бидентатных («двухзубых»). Типичные бидентатные лиганды этилендиамин $\text{H}_2\ddot{\text{N}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$ (его принято сокращенно обозначать En) и более сложные диамины:



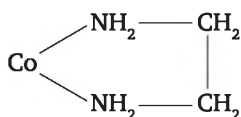
2,2'-дипиридил (Bipy)



1,10-фенантролин (Phen)

оксалат $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, глицинат $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^-$ и другие аминокислотные анионы, дифосфины и т. д.

Присоединяясь к центральному атому, бидентатные лиганды занимают две соседние координационные позиции, образуя замкнутый цикл, так называемый хелатный (от англ. *chela* — клешня), например,



в комплексном анионе $[\text{CoEnCl}_4]^-$. Комплексы, содержащие хелатные циклы, называют хелатами, а соответствующие лиганды — хелатирующими или хелатообразующими.

К хелатирующим относятся не только бидентатные, но и полидентатные лиганды, занимающие более двух координационных мест и образующие несколько хелатных циклов. Известный гексадентатный лиганд, широко применяемый в аналитической химии, — анион этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА):



Хорошо растворимая динатриевая соль ЭДТА имеет торговое название трилон Б.

В комплексах встречаются различные координационные числа: от двух, скажем, в $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, до восьми, например, в $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$, и выше, однако подавляющее большинство комплексов переходных металлов имеет координационные числа, равные четырем и шести, причем последнее наиболее распространено.

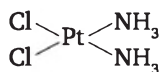
Обычно для каждого координационного числа реализуется максимально симметричная структура комплекса, которая согласно теории отталкивания электронных пар валентной оболочки отвечает случаю отсутствия неподеленных пар у центрального атома. Так, координационному числу два обычно отвечает линейная структура, четыре — тетраэдр (но часто встречается и менее симметричный плоский квадрат — см. параграф 30.5), шесть — октаэдр.

30.2. Изомерия комплексных соединений

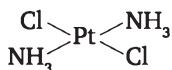
Поскольку различные изомеры одного соединения отличаются друг от друга строением, то различна и их термодинамическая устойчивость. Если процессы превращения одних изомеров в другие не заторможены кинетически, то независимо от теоретических возможностей существования изомеров при выделении вещества мы всегда будем получать некоторую равновесную смесь либо даже один, самый устойчивый изомер. Выделить из раствора в чистом виде отдельные изомеры можно лишь в случае медленно реагирующих инертных комплексов (см. разд. 30.7).

Комплексные соединения подобно органическим склонны к проявлению нескольких видов изомерии. Важнейшие из них и наиболее распространенные — пространственная и оптическая, на которые, как мы видели, опирался Вернер при доказательстве основных положений координационной теории.

Пространственные, или геометрические, изомеры отличаются различным расположением лигандов по отношению друг к другу. В простейшем случае два определенных лиганда могут занимать соседние, смежные положения, например два иона хлора или две молекулы аммиака в плоском квадратном комплексе



Этот изомер носит название *цис*-дихлородиамминоплатин (II) *цис*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ и обладает противоопухолевой активностью. В другом изомере этого соединения одинаковые лиганды занимают противоположные позиции



это — *транс*-[Pt(NH₃)₂Cl₂]. Этот изомер противоопухолевой активности не проявляет.

Цис-транс-изомерия возможна не только в квадратных комплексах, но и в октаэдрических. Например, при выпаривании нейтрального раствора *транс*-[CoCl₂En₂]Cl, окрашенного в зеленый цвет, образуются фиолетовые кристаллы более устойчивого в этих условиях *цис*-[CoCl₂En₂]Cl. В тетраэдрических комплексах пространственная *цис-транс*-изомерия невозможна, так как все четыре координационные позиции являются смежными. Также невозможна пространственная изомерия для комплексов с координационными числами два и три.

В комплексах с координационными числами шесть и выше возможны более сложные случаи пространственной изомерии, например комплексы типа *цис*-[Ru(NN)(PP)XY]ⁿ⁺ (NN и PP — диаминовые и дифосфиновые бидентатные лиганды; X = CO, NO; Y = Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO₂⁻, CN⁻) могут существовать в виде двух изомеров, отличающихся расположением лигандов X и Y — в *транс*-положении к атому азота или фосфора (рис. 30.2).

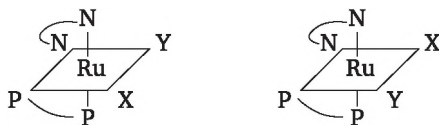


Рис. 30.2

Еще один важный вид изомерии, при котором изомеры различаются расположением лигандов, — оптическая изомерия. Оптические изомеры отличаются друг от друга, как правая и левая перчатки, которые, казалось бы, совершенно одинаковы, но никакими перемещениями в пространстве не могут быть совмещены друг с другом. Именно таким свойством, называемым энантиоморфизмом, обладают, в частности, октаэдрические комплексы с тремя одинаковыми бидентатными лигандами [M(AA)₃], например [Co(En)₃]³⁺ или [Co(C₂O₄)₃]³⁻ (рис. 30.3), использованные Вернером для доказательства октаэдрического строения комплексов с координационным числом шесть.

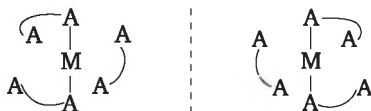
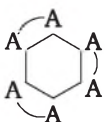


Рис. 30.3

Нетрудно убедиться, что, если бы комплексы [M(AA)₃] имели структуры плоских шестигранников или трехгранных призм, они не давали бы оптических изомеров. Для этого удобно воспользоваться следующим простым критерием — оптическая изомерия возможна, если молекула (ион) вещества отличается от своего зеркального отражения. Напри-

мер, плоская структура  совпадает со своим отражением в зер-

кале, расположенном параллельно плоскости молекулы, а призматические структуры симметричны относительно плоскости вертикально расположенного зеркала (рис. 30.4).

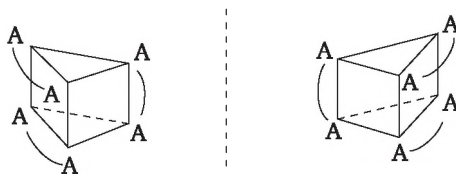


Рис. 30.4

Простейшая структура комплекса, порождающая оптическую изомерию, это тетраэдр с четырьмя различными лигандами (так же, как любое производное метана с различными заместителями) либо с двумя несимметричными бидентатными лигандами, например $\text{Zn}(\text{Gly})_2$ (Gly — глицинат-анион простейшей аминокислоты $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$) (рис. 30.5).

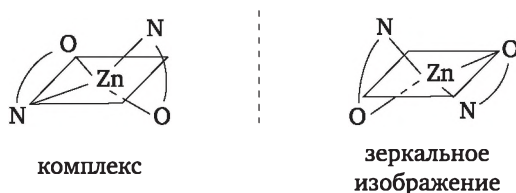


Рис. 30.5

Растворы разделенных оптических изомеров проявляют так называемую оптическую активность: при пропускании через них плоскополяризованного света они вращают плоскость его поляризации в противоположных направлениях — либо вправо, либо влево по отношению к ходу луча на одинаковый угол. Явление оптической активности, открытое еще в середине XIX в. Л. Пастером при исследовании винной кислоты $\text{HOOC}-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$ и изученное сначала на органических соединениях, до настоящего времени широко применяется для идентификации и исследования оптических изомеров как органических соединений, так и комплексов переходных металлов.

Особое значение оптическая изомерия имеет для биохимии, поскольку все аминокислоты, кроме простейшей — глицина, могут существовать в виде двух оптически изомерных форм — правовращающей, или *d*-формы, и левовращающей, или *l*-формы. Интересно, что все природные белки, в том числе и входящие в состав организмов уважаемых читателей этой книги и ее авторов, построены исключительно из *l*-аминокислот.

Помимо пространственной и оптической изомерии комплексным соединениям свойственны и другие специфические виды изомерии, которые вместе с конкретными примерами кратко представлены в табл. 30.1, не нуждающейся в дополнительных комментариях. Остается только отметить, что, в принципе, чем сложнее комплексное (или органическое) соединение, тем сложнее и богаче возможности образования его изомеров различного типа, поэтому наш обзор изомерии комплексных соединений не исчерпывает всех ее вариантов, но показывает принципиальную сторону этого явления.

Таблица 30.1

Виды изомерии координационных соединений

Изомерия	Формулы изомеров	Примеры
Координационная	$[MA_n][M'X_m] — [M'A_n][MX_m]$	$[Co(NH_3)_6][Cr(C_2O_4)_3] — [Cr(NH_3)_6][Co(C_2O_4)_3]$
Ионизационная	$[...MX]Y — [...MY]X$	$[Co(NH_3)_5Br]SO_4 — [Co(NH_3)_5SO_4]Br$
Связевая	$[...M—XY] — [...M—YX]$	$[(NH_3)_5Co—NO_2]Cl_2 — [(NH_3)_5Co—ONO]Cl_2$
Гидратная	$[M(H_2O)_n]X_m — ... — [M(H_2O)_{n-a}X_a]X_{m-a} \cdot nH_2O$	$[Cr(H_2O)_6]Cl_3 — [Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \times \times H_2O — [Cr(H_2O)_4Cl_3]Cl \cdot 2H_2O$

30.3. Особенности электронного строения атомов переходных элементов

На многих приведенных в этой книге примерах мы имели возможность убедиться в том, что наиболее распространенными и наиболее изученными комплексообразователями являются переходные металлы, и в первую очередь *d*-элементы. Именно на базе их соединений были развиты координационная теория и современные представления об электронном строении комплексов, в частности теория поля лигандов. Даже краткое знакомство с нею требует предварительного рассмотрения особенностей электронного строения атомов и ионов переходных металлов, которому посвящен данный раздел.

Элементы вставных декад имеют, как правило, электронную конфигурацию атомов $ns^2(n-1)d^{1-10}$. Наличие двухвалентных *ns*-электронов у этих элементов придает им определенные черты сходства, которые наиболее заметны в низких (1—2) состояниях окисления, например, — образование почти всеми переходными элементами первого ряда в кислых водных растворах устойчивых ионов M^{2+} (водн.). Черты различия больше проявляются в соединениях с высокими состояниями окисления элементов. Соединения элементов III—VII групп в высших состояниях окисления, равных номеру группы, несколько (в основном — по форме соединений) напоминают соединения элементов главных подгрупп.

Остовы атомов элементов первого переходного ряда состоят только из s - и p -электронов и не содержат d -электронов, поэтому валентные $3d$ -электроны могут находиться довольно близко к ядру, не испытывая отталкивания со стороны электронов остова с таким же угловым распределением. В результате этого валентная роль $3d$ -электронов меньше, чем $4d$ - и $5d$ -электронов у переходных элементов второго и третьего рядов соответственно. Поэтому черты сходства ярче выражены в пределах первого переходного ряда, а соединения второго и третьего переходных рядов отличаются большим набором высоких состояний окисления и большим разнообразием свойств.

d -элементы обладают довольно высокой электроотрицательностью ($\approx 1,5 \pm 0,3$), их ионы имеют ряд вакантных атомных орбиталей валентного уровня (ns , np , $(n-1)d$), поэтому они проявляют ярко выраженные электроноакцепторные свойства (кислоты Льюиса), выступая в качестве центральных ионов в многочисленных и разнообразных координационных соединениях. Можно без преувеличения сказать, что химия d -элементов — это в основном химия их координационных соединений.

Валентная роль f -атомных орбиталей еще ниже, чем d -орбиталей, и свойства лантаноидов и актиноидов в значительной мере определяются наличием у них трех (в основном $ns^2(n-1)d$) валентных электронов. Поэтому черты сходства в пределах семейства, в особенности у лантаноидов, выражены очень ярко. Актиноиды обладают более разнообразными свойствами, так как валентная роль $5f$ -электронов несколько выше, чем $4f$ -электронов. Здесь, как и у d -элементов, проявляется различие в электронном строении атомных остовов — у лантаноидов они не содержат f -электронов, а у актиноидов включают 14 $4f$ -электронов.

30.4. Расщепление энергетических уровней d -электронов в поле лигандов. Спектрохимический ряд

Координационные соединения переходных металлов — слишком сложный объект для чисто теоретических, неэмпирических расчетов его электронной структуры. Их строение и свойства: магнетизм, цвет, устойчивость и реакционная способность — довольно успешно удастся интерпретировать упрощенными методами. Прежде чем перейти к их рассмотрению, вернитесь, пожалуйста, к параграфу 3.4 и вспомните характер углового распределения и обозначения d -орбиталей.

Один из наиболее плодотворных подходов, получивший название теории поля лигандов, основан на следующих приближениях:

1. Связь между центральным ионом и лигандами считается электростатической.

2. Центральным ион с электронной конфигурацией d^n рассматривается структурно, т. е. рассматриваются волновые функции d -электронов.

3. Лиганды рассматриваются как отрицательные точечные заряды или диполи, создающие электростатическое поле вокруг центрального иона, воздействующее на его d -электроны.

4. Учитывается пространственная структура комплексного иона.

Электростатическое поле лигандов, расположенных в вершинах координационного полиэдра, действует на энергетические и пространственные характеристики d -электронов и тем самым на свойства комплекса в целом. Рассмотрим происходящие при этом явления на примере наиболее распространенного полиэдра — октаэдра (рис. 30.6). Шесть лигандов, окружающих центральный ион, создают октаэдрическое поле отрицательных зарядов, которое для удобства рассмотрения можно разбить на две составляющие — сферическую и собственно октаэдрическую. Сферическая часть поля лигандов вызывает равное для всех пяти вырожденных d -орбиталей центрального иона повышение энергии, обусловленное отталкиванием одноименных зарядов — d -электронов и лигандов (рис. 30.7). Центральный ион несколько сжимается, оставаясь сферически симметричным.

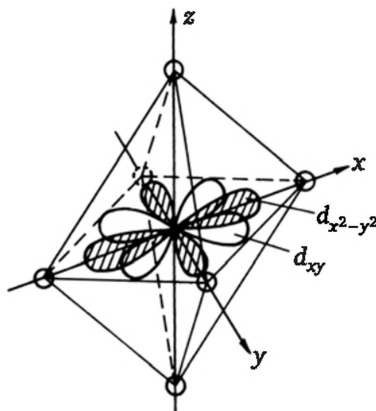


Рис. 30.6. Октаэдрический комплекс:

показаны две из пяти d -орбиталей центрального иона: $d_{x^2-y^2}$, ориентированная на лиганды, расположенные в экваториальной плоскости xy , и d_{xy} , ориентированная между ними. Очевидно, что $d_{x^2-y^2}$ -электроны испытывают большее отталкивание от лигандов, чем d_{xy} .

Октаэдрическая часть поля лигандов деформирует эту сферу, вжимая внутрь те ее части, которые обращены к вершинам октаэдра. Наиболее удаленные от лигандов части электронной плотности центрального иона, напротив, несколько расширяются, образуя выпуклости. Наглядной моделью может быть надутый резиновый мяч, симметрично сжатый в шести местах. d -орбитали центрального иона при этом оказываются энергетически неравноценными: наибольшее отталкивание от лигандов будут испытывать $d_{x^2-y^2}$ - и d_{z^2} -орбитали, поскольку они обращены прямо к вершинам октаэдра, наименьшему отталкиванию подвергнутся d_{xy} -, d_{xz} - и d_{yz} -орбитали, наиболее удаленные от лигандов.

Средняя энергия d -орбиталей останется прежней, такой же, как в сферическом поле, но они образуют два уровня: вырожденный d -уровень расщепится на два подуровня — верхний, называемый e_g , к которому относятся и $d_{x^2-y^2}$ - и d_{z^2} -орбитали, и нижний, называемый t_{2g} ¹, которому принадлежат d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} -орбитали (рис. 30.8, а). Величина расщепления обычно обозначается $\Delta_{\text{окт}}$ или просто Δ . Очевидно, что в силу сохранения средней энергии, которую можно принять за нуль,

$$2\epsilon_{e_g} - 3\epsilon_{t_{2g}} = 0; \epsilon_{e_g} - \epsilon_{t_{2g}} = \Delta,$$

где ϵ — энергия уровня (межэлектронное отталкивание не учитывается). Отсюда $\epsilon_{e_g} = 3/5\Delta$ и $\epsilon_{t_{2g}} = -2/5\Delta$.

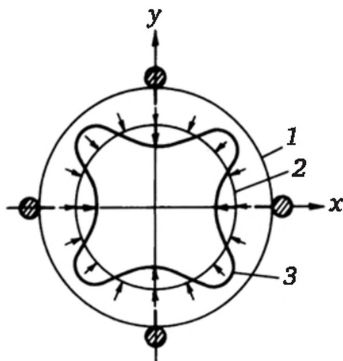


Рис. 30.7. Действие электростатического поля лигандов на электронную плотность центрального иона:

1 — свободный сферически симметричный центральный ион; 2 — сжатие электронной плотности центрального иона под действием сферической части поля лигандов; 3 — искажение электронной плотности центрального иона под действием лигандов в экваториальной плоскости октаэдра.

Аналогичным образом сфера деформируется и по оси z

d -Электроны центрального иона заселяют t_{2g} - и e_g -орбитали в соответствии с принципом минимума энергии и принципом Паули. Если центральный ион имеет один электрон, как, например, Ti^{3+} в $Ti(H_2O)_6^{3+}$ или в TiF_6^{3-} , то в основном состоянии этот электрон, естественно, располагается на t_{2g} -подуровне, образуя конфигурацию t_{2g}^1 . Энергия системы ниже, чем в случае иона d^1 в сферическом поле, на $2/5\Delta$. Эта величина носит название энергии стабилизации полем лигандов (ЭСПЛ).

При возбуждении, например при поглощении кванта света $h\nu = \Delta$, электрон может перейти на e_g -подуровень. Следовательно, значения Δ можно найти из спектров поглощения координационных соединений. Значения Δ зависят от природы и заряда центрального иона и лигандов. Как правило, они лежат в пределах 250—700 кДж, которым соот-

¹ Названия заимствованы из теории симметрии: e означает дважды, а t — трижды вырожденные уровни, индексы отражают характер симметрии каждого набора.

ветствует энергия квантов видимого света, поэтому многие комплексы переходных металлов окрашены. Лиганды можно расположить в ряд, в котором Δ уменьшается независимо от природы центрального иона. Этот, так называемый спектрохимический, ряд имеет следующий вид:

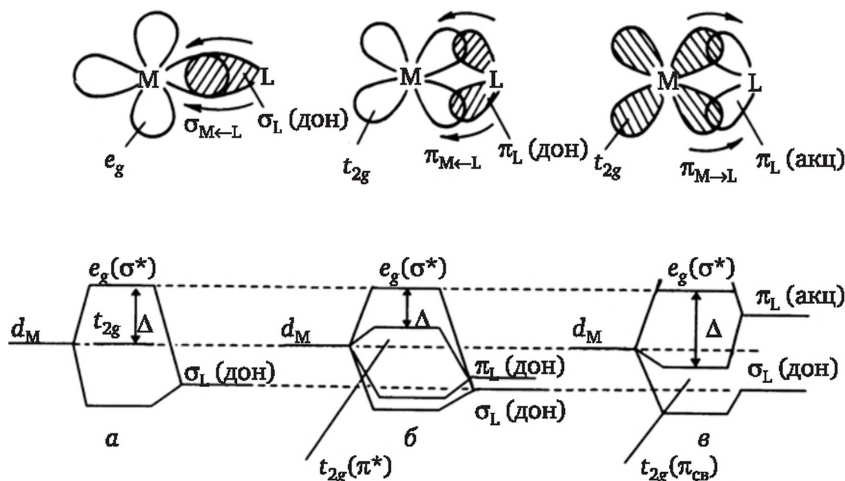
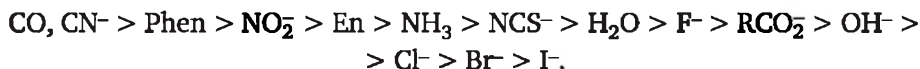


Рис. 30.8. Влияние π -связей M—L на величину Δ :

а — лиганды L только σ -доноры, нет π -связей M—L ; б — лиганды L не только σ , но и π -доноры; в — лиганды L не только σ -доноры, но и π -акцепторы

С точки зрения чисто электростатического взаимодействия металл — лиганд энергия расщепления d -уровней должна определяться зарядом и радиусом лиганда, в частности падать в группе галогенов от фтора к йоду, что в действительности и наблюдается. Однако с этих позиций невозможно объяснить положение в спектрохимическом ряду лигандов, способных к образованию кратных ковалентных связей с металлом. Такие лиганды, как CO , CN^- , Phen , имеют низколежащие вакантные орбитали, способные к перекрыванию с t_{2g} -орбиталями металлического иона, в результате чего в дополнение к σ -связи образуется π -связь (см. рис. 30.8). Лиганды здесь выступают в роли π -акцепторов, на них перемещается электронная плотность с заполненных t_{2g} -орбиталей, которые приобретают характер связывающих МО (см. параграф 4.2), их энергия падает, а Δ растет.

Другой вариант образования π -связи металл — лиганд возникает в тех случаях, когда лиганды могут быть донорами двух или трех электронных пар, т. е. одновременно и σ - и π -донорами (OH^- и другие OR^- , Cl^- , Br^- , I^-). В таких случаях образование дополнительных π -связей сопряжено с переносом электронной плотности с лигандов на вакантные t_{2g} -орбитали металла. Величина Δ при этом уменьшается.

В своем первоначальном варианте теория поля лигандов исходит из правильного пространственного строения комплекса, но при этом базируется на слишком грубой модели чисто электростатического взаимодействия центрального атома и лигандов. В модернизированном варианте этой теории могут быть также учтены ковалентные составляющие связей металл — лиганд, что позволяет успешно объяснить большинство свойств любых координационных соединений.

30.5. Комплексы сильного и слабого поля

Продолжим рассмотрение электронных конфигураций октаэдрических комплексов и перейдем к случаю нескольких d -электронов. Электронные конфигурации d^2 и d^3 однозначно преобразуются в t_{2g}^2 и t_{2g}^3 с двумя и тремя неспаренными электронами соответственно (табл. 30.2). Четвертый электрон имеет две возможности: оказаться четвертым на подуровне t_{2g} , т. е. вторым на одной из трех t_{2g} -орбиталей, или занять место на e_g -подуровне с образованием конфигурации $t_{2g}^3 e_g^1$. В первом случае выигрывается энергия стабилизации полем лигандов, равная $2/5\Delta$, но резко возрастает межэлектронное отталкивание. Во втором случае проигрывается ЭСПЛ = $3/5\Delta$ при минимальном межэлектронном отталкивании.

Таблица 30.2

Действие октаэдрического поля лигандов на ионы $d^1 - d^{10}$

d^n	При- меры ионов	Электронная конфигура- ция	Сум- марный спин S	ЭСПЛ, $\Delta_{\text{окт}}$	Примечания
d^1	Ti^{3+}	t_{2g}^1	1/2	2/5	Одинаковые электронные конфигурации для слабого и сильного поля
d^2	V^{3+}	t_{2g}^2	1	4/5	
d^3	Cr^{3+}	t_{2g}^3	3/2	6/5	
d^4	Mn^{3+}	$t_{2g}^3 e_g^1$	2	3/5	Слабое поле
		t_{2g}^4	1	8/5	Сильное поле
d^5	Mn^{2+}	$t_{2g}^3 e_g^2$	5/2	0	Слабое поле
	Fe^{3+}	t_{2g}^5	1/2	2	Сильное поле
d^6	Fe^{2+}	$t_{2g}^4 e_g^2$	2	2/5	Слабое поле
	Co^{3+}	t_{2g}^6	0	12/5	Сильное поле
d^7	Co^{2+}	$t_{2g}^5 e_g^2$	3/2	4/5	Слабое поле
		$t_{2g}^6 e_g^1$	1/2	9/5	Сильное поле

d^n	При- меры ионов	Электронная конфигура- ция	Сум- марный спин S	ЭСПЛ, $\Delta_{\text{окт}}$	Примечания
d^8	Ni^{2+}	$t_{2g}^6 e_g^2$	1	6/5	Одинаковые электронные конфигурации для слабого и сильного поля
d^9	Cu^{2+}	$t_{2g}^6 e_g^3$	1/2	3/5	
d^{10}	$\text{Zn}^{2+},$ Cu^+	$t_{2g}^6 e_g^4$	0	0	

Первая возможность реализуется в случае сильного поля лигандов, т. е. когда Δ больше, чем проигрыш в отталкивании. Обычно это имеет место для ионов переходных элементов первого ряда M^{2+} с лигандами, начинающими спектрохимический ряд (приблизительно до En), или для переходных элементов второго и третьего рядов почти со всеми лигандами. Это обусловлено тем, что Δ существенно растет при переходе от первого ко второму и третьему рядам, поскольку при этом растет радиальная протяженность d -орбиталей. Случаю сильного поля для четырех d -электронов отвечает конфигурация t_{2g}^4 суммарным спином 1 (низкоспиновые комплексы), а случаю слабого поля — $t_{2g}^3 e_g^1$ со спином 2 (высокоспиновые комплексы).

Как следует из табл. 30.2, случаи слабого и сильного поля различаются для конфигураций $d^4 - d^2$ и одинаковы для $d^1 - d^3$ и $d^8 - d^{10}$. Приведенные значения суммарного спина хорошо согласуются с экспериментальными результатами определения магнитных моментов комплексов.

Очевидно также, что ЭСПЛ для октаэдрических комплексов резко зависит от электронной конфигурации центрального иона и достигает максимального значения $12 / 5\Delta$ для d^6 -ионов в случае сильного поля лигандов. Действительно, такие комплексы весьма распространены и устойчивы — достаточно вспомнить целую гамму синтезированных Вернером комплексов Co(III) .

Комплексы другого пространственного строения могут быть рассмотрены с позиций теории поля лигандов аналогичным образом. Так, в поле тетраэдра d -уровень расщепляется также на два подуровня (рис. 30.9). Разница с октаэдром заключается в том, что d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} в тетраэдре находятся в среднем ближе к вершинам, чем d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$, поэтому первые образуют верхний трижды вырожденный подуровень, а вторые — нижний, дважды вырожденный. Кроме этого, в связи с тем, что лигандов в тетраэдрическом комплексе четыре, а не шесть, они создают несколько более слабое поле, чем в октаэдрическом. Энергия расщепления $\Delta_{\text{тетр}}$ в среднем составляет $4 / 9$ от $\Delta_{\text{окт}}$, поэтому, как правило, все тетраэдрические комплексы — это комплексы слабого поля (высокоспиновые).

Тетрагональные комплексы (рис. 30.10) можно представить себе как искаженные октаэдрические, скажем, растянутые по оси z . Крайний случай подобного искажения — это полное удаление лигандов по оси

z , т. е. квадратный комплекс. Искажение приводит к дополнительному расщеплению как t_{2g} -, так и e_g -подуровней октаэдра, причем ослабление отталкивания по оси z стабилизирует те электроны, плотность которых в той или иной мере направлена по этой оси (d_{z^2} , d_{xz} и d_{yz}) и дестабилизирует остальные.

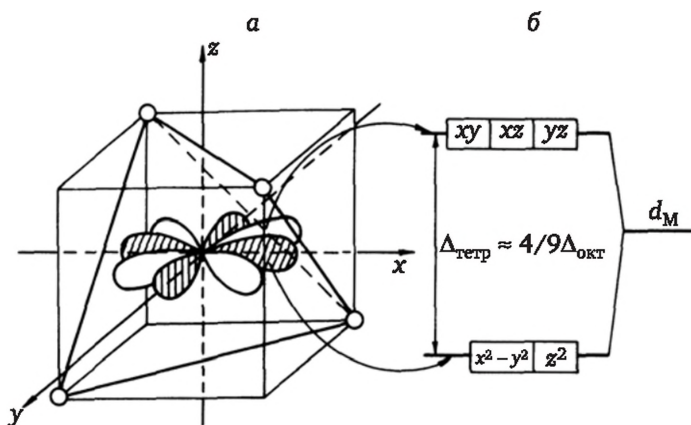


Рис. 30.9. Тетраэдрический комплекс (а) и расщепление уровней d -электронов центрального иона в тетраэдрическом поле лигандов (б): заштрихован $d_{x^2-y^2}$ -электрон, который испытывает меньшее отталкивание от лигандов, чем d_{xy} . В этом можно убедиться, если учесть, что четыре лиганда равноудалены от декартовых осей, а лопасти $d_{x^2-y^2}$ -электрона направлены по осям x и y

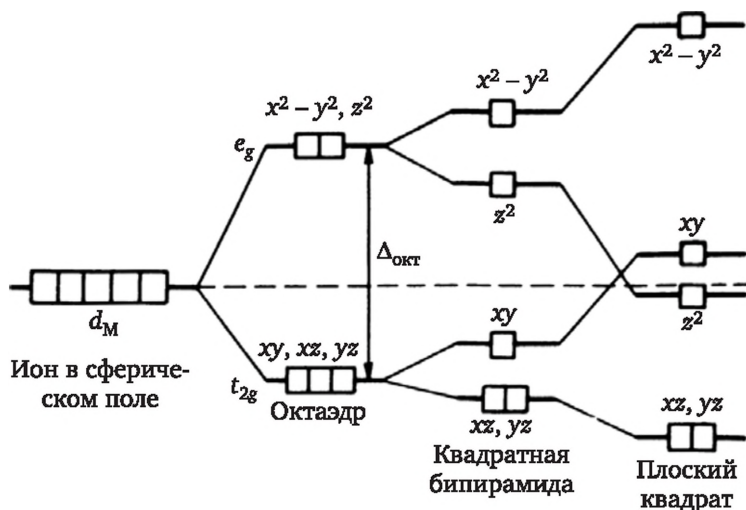


Рис. 30.10. Расщепление уровней d -орбиталей в октаэдрическом и тетрагональных полях лигандов

Для каждого типа комплекса и определенной электронной конфигурации центрального иона можно подсчитать ЭСПЛ, как это сделано выше для октаэдра. Соответствующие данные приведены в табл. 30.3.

Таблица 30.3

Энергия стабилизации (в единицах $\Delta_{\text{окт}}$) ионов d^n полями лигандов различной симметрии (приближенный расчет)

d^n	Слабое поле			Сильное поле		
	октаэдр	плоский квадрат	тетраэдр	октаэдр	плоский квадрат	тетраэдр
d^1	0,40	0,51	0,27	0,40	0,51	0,27
d^2	0,80	1,03	0,53	0,80	1,03	0,53
d^3	1,20	1,46	0,36	1,20	1,46	0,80
d^4	0,60	1,23	0,18	1,60	1,97	1,07
d^5	0,00	0,00	0,00	2,00	2,48	0,89
d^6	0,40	0,51	0,27	2,40	2,91	0,71
d^7	0,80	1,03	0,53	1,80	2,68	0,53
d^8	1,20	1,46	0,36	1,20	2,46	0,36
d^9	0,60	1,23	0,18	0,60	1,23	0,18

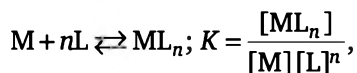
Хотя устойчивость координационного полиэдра зависит не только от ЭСПЛ, но и от прочности связей $M-L$, числа лигандов и их взаимного отталкивания, однако наблюдается некоторая корреляция между распространенностью разных типов координации и ЭСПЛ, что свидетельствует о значительности вклада ЭСПЛ в энергетику комплексов.

Так, из данных табл. 30.3 очевидно, что тетраэдрической координации в случае слабого поля способствуют конфигурации центрального иона d^0 , d^{10} и d^5 в меньшей степени d^1 , d^2 и d^6 , d^7 . Действительно, известные тетраэдрические комплексы металлов первого переходного ряда отвечают именно этим электронным конфигурациям, например: MnO_4^- , CrO_4^{2-} , $Cr_2O_7^{2-}$ — d^0 ; $FeCl_4^-$, $MnCl_4^{2-}$ — d^5 ; $CuGal_4^{3-}$ (Гал — F, Cl, Br, I) — d^{10} ; MnO_4^{2-} — d^1 и т. д. Тетраэдрические комплексы с конфигурациями d^2 — $VGal_4^-$ и d^7 — $CoGal_4^{2-}$ устойчивы лишь в растворе в равновесии с анионами Гал $^-$.

Образованию плоских квадратных комплексов в наибольшей степени благоприятствует конфигурация d^8 , и, действительно, центральные ионы Rh(I), Ir(I), Ni(II), Pd(II), Pt(II), имеющие эту конфигурацию, как правило, образуют квадратные комплексы.

30.6. Устойчивость комплексных соединений в растворе

Как нам уже известно (см. параграф 17.4), мерой устойчивости комплексного иона ML_n в водном растворе принято считать константу равновесия его образования:



называемую общей константой устойчивости комплекса, либо ступенчатые константы устойчивости $K_i = [ML_i] / [ML_{i-1}][L]$, причем через M , L и ML_i условно обозначены аквакомплекс металлического иона — комплексообразователя и акватированные лиганд и комплекс, все — без указания соответствующего заряда.

Обычно для расчета термодинамических функций, характеризующих процесс комплексообразования, используют общую константу K , которой отвечает свободная энергия комплексообразования:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K.$$

Учитывая, что $\Delta G^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ$, мы можем последовательно рассмотреть факторы, влияющие на энтальпию и энтропию комплексообразования, т. е. в конечном счете на устойчивость комплексов в растворе.

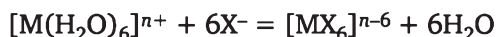
Прежде всего следует учесть, что энтальпия комплексообразования — это разность между энтальпиями образования комплекса с данным лигандом и аквакомплекса. Вода как лиганд представляет собой типичный σ -донор, координирующийся к центральному иону сильно-электроотрицательным атомом кислорода, и замещение воды другими лигандами такого же типа обычно сопряжено с весьма небольшим — положительным или отрицательным — изменением энтальпии, как очевидно из табл. 30.4 для случая образования фторокомплексов.

Таблица 30.4

Термодинамические характеристики комплексообразования в водных растворах

Лиганд	Центральный ион	ΔG_{298}° , кДж/моль	ΔH_{298}° , кДж/моль	$T\Delta S_{298}^\circ$, кДж/моль
F ⁻	Be ²⁺	-29	-2	+27
	Hg ²⁺	-6	+4	+10
CN ⁻	Zn ²⁺	-98	-104	-6
	Hg ²⁺	-230	-251	-21

Основой устойчивости подобных комплексов является значительный рост энтропии, который обусловлен тем, что в реакциях типа



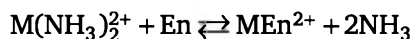
образование комплекса из иона металла и анионных лигандов сопровождается определенной компенсацией зарядов. При этом существенно снижается электростатическое взаимодействие составляющих систему ионов с дипольными молекулами воды, которые покидают гидратные оболочки ионов, и в результате уменьшается общая упорядоченность раствора, степень его структурирования.

Если же в состав комплекса входят лиганды с относительно слабым электростатическим полем, но способные к образованию прочных ковалентных связей с металлом, прежде всего лиганды π -акцепторного типа, то устойчивость комплексов в растворе обусловлена заметным

понижением энтальпии. Этому случаю отвечает пример с цианокомплексами (см. табл. 30.4).

Отметим, что для многих металлов, в особенности не принадлежащих к *d*-элементам, наблюдается корреляция между константой нестойкости (величина, обратная константе устойчивости) комплексов в зависимости от природы лиганда *L* и константой диссоциации кислоты *HL*, т. е. константой нестойкости комплекса данного лиганда с центральным ионом H^+ . Например, порядок уменьшения устойчивости комплексов актиноидов $F^- > NO_3^- > Cl^- > ClO_4^-$ и $CO_3^{2-} > (RCOO^-)_2 > SO_4^{2-}$ совпадает с порядком увеличения силы соответствующих кислот. Наименее склонны к комплексообразованию лиганды, являющиеся анионами наиболее сильных кислот $HClO_4$, HPF_6 , HBF_4 . Растворами этих кислот пользуются в тех случаях, когда хотят избежать комплексообразования.

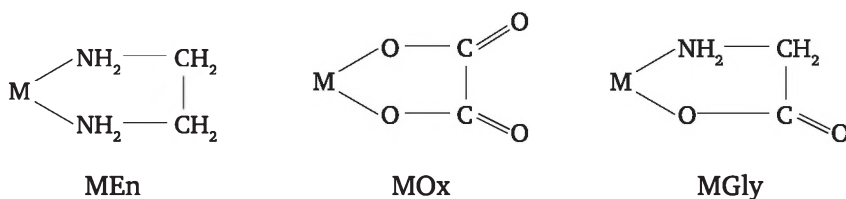
В случае полидентатных лигандов большое влияние на устойчивость комплексов оказывает хелатный эффект, который заключается в том, что при одинаковых донорных атомах устойчивость хелатных комплексов больше, чем их нехелатных аналогов. Например, замещение двух молекул аммиака на одну молекулу этилендиамина



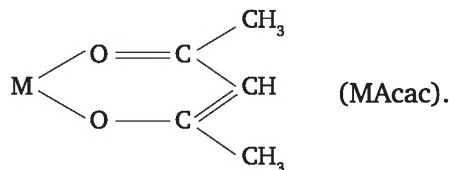
термодинамически чрезвычайно выгодно — константа этого равновесия для большинства металлов существенно больше единицы: $\lg K_{298}$ составляет для *Co* 2,4, *Ni* 3,0 и *Cu* 3,2.

Приведенная выше реакция идет с общим увеличением числа частиц без изменения их зарядов и сопровождается заметным ростом энтропии. Так, $T\Delta S_{298}^\circ$ для указанной реакции с *M* = *Ni* составляет +6 кДж, а если на этилендиамин замещаются не две, а четыре молекулы аммиака, то $T\Delta S_{298}^\circ$ составляет уже 16,6 кДж.

С точки зрения вероятности замещение монодентатных лигандов на бидентатные (а мы помним, что изменение энтропии есть мера вероятности протекания процесса) очень выгодно, так как после закрепления одного донорного атома хелатного лиганда у центрального иона второй его донорный атом, находясь вблизи от центрального иона, имеет гораздо более выгодную позицию для его атаки, чем независимо перемещающийся в растворе конкурирующий монодентатный лиганд. Исходя из этого понятно, что размер образуемого хелатного цикла резко влияет на вероятность его замыкания — слишком короткий цикл будет стерически напряженным, а слишком длинный — недостаточно жестким. Согласно правилу циклов Л. А. Чугаева для лигандов, не имеющих двойных связей, наиболее устойчивы пятичленные циклы, например,



а для лигандов с двойными связями — шестичленные, например,



Из табл. 30.4 очевидно, что не только природа лигандов, но и природа металла комплексообразователя оказывает существенное влияние на устойчивость комплексов. С этой точки зрения в первую очередь важны заряд и размер металлических ионов. Для ионов с замкнутыми электронными оболочками, в частности металлов I—III групп (главные подгруппы), наиболее важен заряд иона — чем выше заряд, тем более устойчивы комплексы с ацидוליгандами (типа OH^- , F^- и др.) и с полидентатными лигандами. В этих случаях устойчивость комплексов увеличивается в следующих рядах ионов примерно одинакового размера: $\text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Y}^{3+} < \text{Th}^{4+}$ и $\text{K}^+ < \text{Sr}^{2+} < \text{La}^{3+}$. Естественно, что устойчивость комплексов такого типа для изо- зарядных ионов уменьшается по мере роста их размера, например, в последовательности $\text{Mg} > \text{Ca} > \text{Sr} > \text{Ba} > \text{Ra}$. Эти закономерности объясняются соответствующими изменениями электростатических взаимодействий, причем, как мы видели, очень важны взаимодействия ионов металлов с молекулами воды, в значительной мере определяющие энтропию комплексообразования.

Если в роли центрального иона выступают ионы переходных металлов, то существенное значение приобретает энергия стабилизации полем лигандов. В частности, устойчивость высокоспиновых комплексов двухзарядных ионов металлов первого переходного ряда (от Mn до Zn), как правило, изменяется в следующем порядке:

M^{2+}	Mn^{2+}	$<$	Fe^{2+}	$<$	Co^{2+}	$<$	Ni^{2+}	$<$	Cu^{2+}	$>$	Zn^{2+}
ЭСПЛ, $\Delta_{\text{окт}}$	0		2 / 5		4 / 5		6 / 5		3 / 5		0

называемом естественным рядом устойчивости.

Таковы лишь самые основные качественные закономерности устойчивости комплексов в растворе. Наряду с ними могут проявляться и другие факторы, связанные с индивидуальностью отдельных центральных ионов или лигандов, например образование стерических напряжений в комплексах со сложными лигандами или эффект взаимодействия лигандов друг с другом.

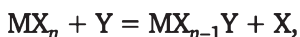
30.7. Реакции замещения лигандов. Явление транс-влияния

Комплексные соединения могут участвовать в таких же реакциях, как и любые другие соединения, а также проявлять специфическую реакционную способность. Очевидно, что координация лигандов

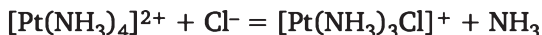
к металлу меняет все свойства и лигандов и металла, что, в частности, резко сказывается на их поведении в окислительно-восстановительных реакциях. Особый интерес представляют реакции координированных лигандов, их сходство и различия по сравнению с реакциями свободных, (гидратированных или сольвагированных) лигандов. Так, многие комплексы с протонсодержащими лигандами способны участвовать в кислотно-основных взаимодействиях, проявляя кислотные свойства.

Наконец, существует особый, специфический для комплексных соединений тип реакций — реакции замещения лигандов. С них мы и начнем рассмотрение реакций комплексных соединений.

Реакциями замещения лигандов называются реакции типа



например,



Частным случаем реакций замещения лигандов являются рассмотренные в предыдущем разделе с точки зрения термодинамики реакции комплексообразования, например,



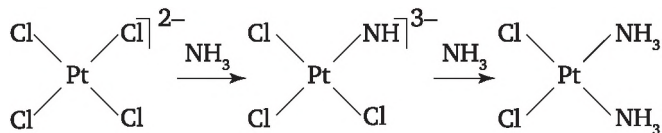
и обратные им реакции акватации.

Для химиков чрезвычайно важна не только термодинамическая возможность реакций замещения, но и их скорость, которая может меняться от практически мгновенной (в момент смешения реактивов) до практически нулевой. Для удобства принято считать лабильными комплексы, у которых реакции замещения лигандов при обычных условиях идут настолько быстро, что их можно изучать только специальными скоростными методами (ЯМР-релаксация и др.). Комплексы, у которых реакции замещения можно изучать традиционными аналитическими методами (отбор и анализ проб, спектрофотометрия и рН-метрия), названы инертными.

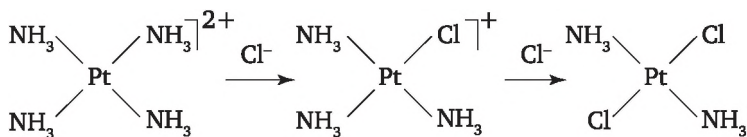
Реакционная способность комплексов в отношении реакций замещения лигандов, их инертность или лабильность зависят от природы центрального иона (числа d -электронов, заряда и др.) и лигандов и от типа координационного полиэдра. Анализ большого экспериментального материала показывает, что в целом более инертны комплексы с высокими энергиями стабилизации полем лигандов. Среди октаэдрических комплексов наиболее инертны комплексы с электронной конфигурацией центрального иона d^3 и d^6 (сильное поле), в частности Cr^{3+} , Co^{3+} , Rh^{3+} , Ir^{3+} . Особенно инертны соединения тяжелых переходных металлов.

Особый интерес представляет влияние лигандов на замещение одного из них. В 1926 г. И. И. Черняевым было открыто явление

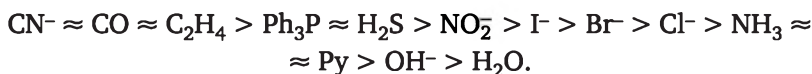
транс-влияния. На примере большого набора квадратных комплексов платины(II) он показал, что природа лиганда, находящегося в *транс*-положении (напротив) к замещаемому лиганду, оказывает решающее влияние на скорость замещения, что, в частности, позволяет направленно синтезировать пространственные изомеры. Так, при действии NH_3 на $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ всегда получается *цис*-изомер:



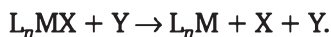
а при действии Cl^- на $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ — *транс*-изомер:



Во всех случаях происходит преимущественное замещение лиганда, находящегося в *транс*-положении к Cl^- , следовательно, Cl^- обладает более сильным *транс*-влиянием, чем NH_3 . Подобным образом был установлен ряд *транс*-влияния лигандов:

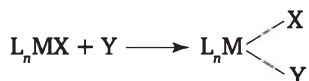


Понять отмеченные закономерности кинетики реакций замещения лигандов можно на основе рассмотрения их механизмов. Возможны два предельных (идеальных) механизма — диссоциативный и ассоциативный. В первом случае медленной стадией реакции замещения является мономолекулярная стадия разрыва связи замещаемого лиганда с центральным ионом:



Это — так называемый механизм $\text{S}_\text{N}1$ (от англ. «замещение нуклеофильное мономолекулярное»), при котором в переходном состоянии координационное число центрального иона на единицу меньше, чем в исходном и конечном. Активированный комплекс быстро соединяется с Y , давая продукт L_nMY , или с X , давая исходное вещество.

Во втором случае медленной является биомолекулярная стадия образования переходного комплекса с координационным числом на единицу больше, чем в исходном:



после чего быстро отщепляется либо X с образованием замещенного комплекса L_nMY , либо Y с возвращением к исходному комплексу (механизм S_N2).

Реальные механизмы обычно не отвечают ни одному из этих предельных типов, а представляют более или менее согласованный процесс образования новой связи $M—Y$ по мере разрыва старой $M—X$, однако энергия активации, а значит, и скорость процесса определяются преимущественно чем-то одним — либо разрывом старой связи, либо образованием новой.

Поскольку для комплексов переходных металлов очень маловероятно $KЧ = 7$ и несколько более вероятно $KЧ = 5$, то октаэдрические комплексы более склонны реагировать по механизму 1, а квадратные и тетраэдрические — по механизму S_N2 .

Рассмотрим отмеченные выше закономерности реакционной способности комплексов переходных металлов с позиций механизмов реакций замещения лигандов — S_N1 и S_N2 .

У тяжелых переходных металлов больше радиальная протяженность d -АО, они более склонны к образованию ковалентных связей, чем переходные металлы первого переходного ряда. Соответственно такие связи менее подвержены разрушению в полярном растворителе, часто обладают повышенной кратностью, что затрудняет протекание реакций по диссоциативному механизму.

Большая радиальная протяженность плотности несвязывающих d -электронов (t_{2g}) затрудняет также и атаку со стороны граней октаэдра, т. е. реакцию по механизму S_N2 (рис. 30.11). Особенно успешно блокируют грани электронные конфигурации d^3 и d^6 , т. е. t_{2g}^3 и t_{2g}^6 создавая равное отталкивание со стороны всех граней и ребер октаэдра и не оставляя «дырки» для атаки.

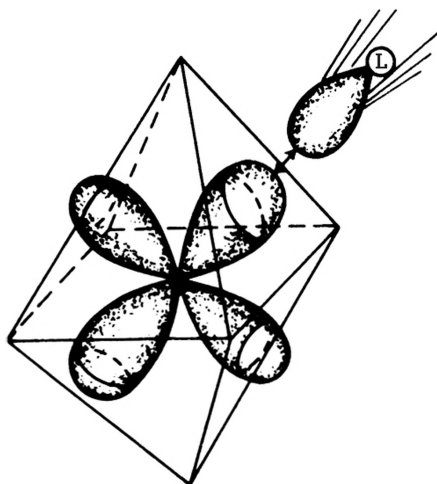


Рис. 30.11. Отталкивание атакующего σ -донорного лиганда L $d_{\pi}(t_{2g})$ -электронами центрального иона

Согласно механизму S_N1 повышать реакционную способность будет наличие электронов на e_g -разрыхляющих орбиталях, следовательно, и в этом случае отмеченные электронные конфигурации способствуют инертности комплексов.

Первоначально в основу объяснения природы *транс*-влияния при диссоциативном механизме замещения была положена идея о поляризующем действии лигандов по *транс*-оси (рис. 30.12). Если лиганд L обладает более сильной поляризуемостью, чем лиганд X, то ответная поляризация иона M^{n+} ослабляет связь $M-X$, т. е. *транс*-влияние есть ослабление *транс*-связей. Более сильной способностью к поляризации обладают лиганды большего размера, более склонные к образованию ковалентных связей. С этой точки зрения представляется логичной большая часть ряда *транс*-влияния ($PH_3 > NH_3, I^- > Br^- > Cl^-$), кроме его начала ($CN^- - C_2H_4$).

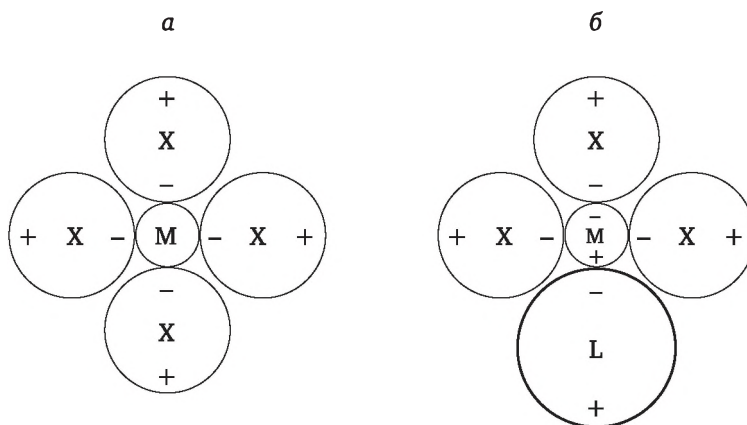


Рис. 30.12. Поляризационная схема *транс*-влияния:

а — центральный ион М окружен четырьмя одинаковыми лигандами X в плоском квадратном комплексе; б — лиганд L, обладающий большей поляризуемостью и более сильным *транс*-влиянием, чем X, вызывает образование диполя в ионе М и ослабление *транс*-связи $M-X$

Дальнейшее развитие теории *транс*-влияния учитывает влияние *транс*-лиганда L на легкость атаки и последующего присоединения нового лиганда Y (рис. 30.13).

Если лиганд L обладает только σ -донорными свойствами (рис. 30.13, а), то несвязывающие d -электроны центрального иона (на рис. 30.13 — d_{xx}) сильно затрудняют атаку его лигандом Y со стороны связи $M-X$. Если же лиганд L является π -акцептором (CN^- , CO , C_2H_4 и др.), то перенос электронной плотности с d_{π} -орбитали металла на вакантную π -акцепторную орбиталь лиганда создает более благоприятные условия для атаки (рис. 30.13, б). Таким образом, π -акцепторный *транс*-лиганд понижает энергию активации в случае механизма S_N2 .

Оба подхода дополняют друг друга и достаточно полно описывают механизм *транс*-влияния.

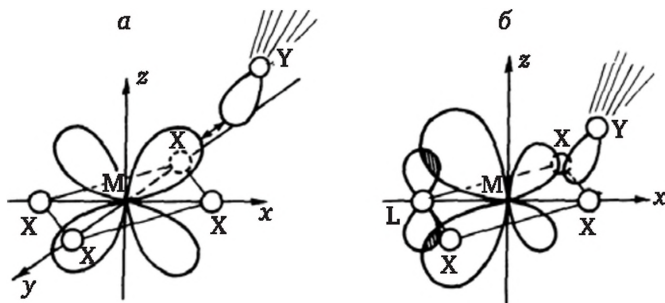
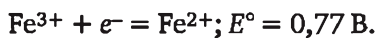


Рис. 30.13. Схема транс-влияния в квадратном комплексе:

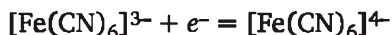
а — между М и Х только σ -связи, $d_{x^2-y^2}$ -электроны препятствуют атаке лиганда Y;
б — π -связь М—L уменьшает отталкивание между $d_{x^2-y^2}$ -электронами и атакующим лигандом

30.8. Окислительно-восстановительные свойства комплексных соединений

Комплексообразование оказывает существенное влияние на потенциал E° полуреакции восстановления иона переходного металла. Остановимся на этом вопросе более подробно. Рассмотрим конкретный пример восстановления Fe(III) до Fe(II) . В случае аквакатионов



Допустим, что в систему добавлен лиганд, с которым обе формы центрального иона — окисленная и восстановленная — образуют устойчивые комплексы, например CN^- , и система находится в состоянии равновесия. Тогда мы фактически будем иметь дело с другой полуреакцией



причем оба комплекса находятся в равновесии со своими аквагидратированными центральными ионами и лигандами:



По условию равновесия интересующий нас стандартный потенциал пары $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ равен тому потенциалу пары $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$, который отвечает их равновесным концентрациям, определяемым константами нестойкости комплексов. Таким образом, по уравнению Нернста

$$E_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}^\circ = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

или для 25°C :

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ + 0,059 \lg [\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}].$$

Отношение $[\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}]$ можно определить из отношения констант нестойкости:

$$[\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}] = K_{\text{H}}^{\text{Fe}^{3+}} / K_{\text{H}}^{\text{Fe}^{2+}}$$

($[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] = [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] = 1$ моль/л — стандартная концентрация).

Если нам известны константы нестойкости, точнее — их отношение, то мы можем рассчитать стандартный потенциал комплексной пары:

$$E_{\text{K}}^{\circ} = E_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}}^{\circ} = E_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}}^{\circ} + 0,059 \lg(K_{\text{H}}^{\text{Fe}^{3+}} / K_{\text{H}}^{\text{Fe}^{2+}}).$$

Можно поступить и наоборот — измерить потенциал комплексной пары и подсчитать отношение констант:

$$\lg K_{\text{H}}^{\text{Fe}^{2+}} - \lg K_{\text{H}}^{\text{Fe}^{3+}} = \lg K^{\text{Fe}^{2+}} - \lg K^{\text{Fe}^{3+}} = \frac{1}{0,059} (E_{\text{K}}^{\circ} - E_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}}^{\circ}).$$

Для нашего случая $E_{\text{K}}^{\circ} = 0,36$ В. Это значит, что разность логарифмов в левой части последнего равенства составляет $(0,77 - 0,36) / 0,06 \approx -7$, т. е. комплекс $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ на семь порядков устойчивее, чем $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Отметим, что эта разница в первую очередь обусловлена более высоким зарядом Fe^{3+} .

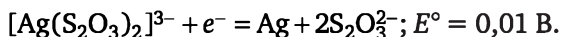
Проведенный анализ позволяет сделать ряд полезных выводов.

1. Если потенциал пары $\text{M}^{(n+x)+} / \text{M}^{x+}$ при комплексообразовании уменьшается, то комплекс металла в окисленной форме более устойчив, чем в восстановленной, и наоборот.

Например, $E_{\text{Fe}(\text{Phen})_3^{3+} / \text{Fe}(\text{Phen})_3^{2+}}^{\circ} \approx 1$ В, следовательно, с незаряженным лигандом Phen, обладающим π -акцепторными свойствами, $\text{Fe}(\text{II})$, d^6 дает более прочный комплекс, чем $\text{Fe}(\text{III})$, d^5 .

2. Если восстановленная форма M^{x+} не образует комплексов с данным лигандом, а окисленная образует, то потенциал пары с участием комплекса будет ниже, чем потенциал пары без комплексообразования, и наоборот.

Этот вывод относится и к случаю, при котором восстановленная форма — это металл в виде простого вещества. Например,



3. Понижение или повышение E° пары $\text{M}^{(n+x)+} / \text{M}^{x+}$ определяется в основном природой лиганда. Сильные доноры будут давать более прочные комплексы с окисленной формой (выше заряд, сильнее акцепторные свойства центрального иона), т. е. будут стабилизировать повышенные состояния окисления, снижая E° (выигрыш энергии при их восстановлении).

В еще большей степени все сказанное относится к лигандам, сочетающим σ -и π -донорные способности. В частности, кислород наиболее успешно стабилизирует высшие состояния окисления — MnO_4^- , FeO_4^{2-} , IO_6^{5-} , OsO_4 .

Напротив, лиганды π -акцепторного типа стабилизируют низкие состояния окисления, например $\text{Cr}(\text{CO})_6$.

30.9. Кисотно-основные свойства комплексных соединений

Кисотно-основные свойства комплексных соединений, как правило, проявляются в реакциях координированных лигандов. При координации к иону переходного металла лиганд передает ему определенную часть своей электронной плотности, что ведет к перераспределению электронной плотности внутри многоатомных лигандов. Если лиганд содержит атомы водорода, то они при этом приобретают дополнительный положительный заряд, становятся более «кислыми». Поэтому вода во внутренней сфере комплекса по сравнению с обычной водой (водой в воде) проявляет кислотные свойства тем более сильные, чем сильнее поляризующее действие центрального иона, т. е. чем больше заряд и меньше радиус:

Комплексный ион	K_a	Комплексный ион	K_a
$[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$2,5 \cdot 10^{-13}$	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$
$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$4 \cdot 10^{-12}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$	$4 \cdot 10^{-4}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$	$2,04 \cdot 10^{-6}$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{H}_2\text{O}]^{4+}$	$\sim 10^{-4}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{3+}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$6,3 \cdot 10^{-3}$

Как можно видеть, вода во внутренней сфере иона Al^{3+} представляет кислоту практически такую же сильную, как уксусная ($K_a = 1,8 \times 10^{-5}$), а ионы Co^{3+} и Pt^{4+} превращают координированную ими воду в довольно сильную кислоту — подобную азотистой ($K_a = 4,5 \cdot 10^{-4}$).

Таким образом, в водных растворах аквакомплексов имеют место равновесия (например, для КЧ = 6):



Фактически эти равновесия отражают с позиций координационной химии хорошо знакомый нам гидролиз солей, образованных слабым основанием, приводящий к кислой реакции среды.

Протонсодержащие лиганды, в свободном виде не только не проявляющие кислотных свойств, но даже являющиеся основаниями (например, аммиак и другие амины), при координации могут приобрести кислотные свойства. Например, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+}$ представляет собой очень слабую кислоту с $K_a = 1,2 \cdot 10^{-8}$.

Контрольные вопросы

1. Основные понятия, используемые в этой главе, были введены раньше. Пожалуйста, вернитесь к заданию 14 в контрольных вопросах гл. 17 и выполните его еще раз.

2. В таблице приведены данные о составе, электропроводимости и о взаимодействии с нитратом серебра (осаждение хлора) соединений платины:

Соединение	Электропроводимость, отн. ед.	Степень осаждения хлора
$\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$	260	Осаждается весь
$\text{PtCl}_2 \cdot 3\text{NH}_3$	116	Осаждается половина
$\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$	1	Не осаждается
$\text{PtCl}_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{KCl}$	107	То же
$\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{KCl}$	267	— « —

На основании этих данных:

а) определите число и вид ионов, на которые диссоциируют соединения;

б) определите центральный ион, его главную и побочную валентность, т. е. степень окисления и координационное число;

в) запишите формулы комплексных соединений с указанием внешней и внутренней координационных сфер;

г) определите, какие геометрические структуры вероятны для этих соединений;

д) учитывая, что существует два изомера $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$, сделайте однозначный вывод о строении комплексов.

3. Определите КЧ кобальта и изобразите строение иона $[\text{CoEnCl}_4]^-$.

4. Изобразите строение октаэдрического комплексного иона $[\text{FeЭДТА}]^-$.

5. Изобразите все изомерные структуры октаэдрического комплексного иона $[\text{CoEn}_2\text{Cl}_2]^+$.

6. Изобразите в прямоугольных координатах взаимное расположение всех пяти d -орбиталей.

7. Запишите электронные конфигурации всех атомов элементов третьего периода, разделив их на s -, d - и p -элементы. Определите, сколько электронов (каких?) находится в электронных оболочках ионов Ti^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} .

8. Изобразите расщепление d -уровня в октаэдрическом поле лигандов. Изменится ли центр тяжести уровней e_g и t_{2g} при увеличении Δ ?

9. Объясните, почему расщепление d -уровня в октаэдрическом поле лигандов происходит на два подуровня с двумя e_g и тремя t_{2g} -орбиталями, а не на три или четыре подуровня? Или не на два подуровня с одной и четырьмя орбиталями?

10. Чем различаются схемы расщепления d -уровня в октаэдрическом и тетраэдрическом полях лигандов?

11. Запишите электронное строение следующих октаэдрических комплексов, указав число электронов на t_{2g} - и e_g -орбиталях: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $(\text{CoF}_6)^{3-}$.

12. Используя ряд *транс*-влияния, определите, какой изомер — *цис*- или *транс*- получится при действии аммиака на комплекс $[\text{PtBr}_3\text{Py}]^-$.

13. Опыт показывает, что нерастворимый в воде хлорид серебра легко растворяется в избытке раствора аммиака. Сделайте из этого вывод, какой из потенциалов $E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}$ или $E^\circ_{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Ag}}$ будет более положительным.

Глава 31

ПЕРВЫЙ РЯД ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Переходные элементы первого ряда (от скандия до цинка), как и все элементы дополнительных подгрупп, отличаются от элементов главных подгрупп тем, что их свойства при движении по периоду от группы к группе меняются гораздо менее резко, чем свойства элементов главных подгрупп. Соответственно весь диапазон изменения свойств у этих десяти элементов значительно более узок, чем у восьми элементов главных подгрупп в любом периоде. Действительно, все переходные элементы первого ряда, как и все переходные элементы вообще — это металлы, тогда как любой период, начинаясь с более активного, более электроположительного металла, чем любой переходный, заканчивается неметаллом и инертным газом. Диапазон изменения электроотрицательности, потенциалов ионизации атомов, радиусов атомов и ионов (табл. 31.1) в пределах первого ряда довольно скромны.

Таблица 31.1

Характеристика переходных элементов первого ряда

Элемент	Электронная конфигурация	Потенциалы ионизации, эВ			Электроотрицательность	Орбитальный радиус, им		Важнейшие состояния окисления*
		I_1	I_2	I_3		M	M ²⁺	
Sc	[Ar]3d ¹ 4s ²	6,54	12,80	24,75	1,2	0,157	—	+3
Ti	3d ² 4s ²	6,83	13,57	27,47	1,3	0,148	—	+4, +3, +2, 0, -1
V	3d ³ 4s ²	6,74	14,65	29,31	1,5	0,140	0,0447	+5, +4, +3, +2, 0, -1
Cr	3d ⁵ 4s ¹	6,76	16,49	30,95	1,6	0,145	0,0414	+6, +5, +4, +3, +2, +1, 0, -1, -2
Mn	3d ⁵ 4s ²	7,43	15,64	33,69	1,6	0,128	0,0392	+7, +6, +5, +4, +3, +2, +1, 0, -1, -2
Fe	3d ⁵ 4s ²	7,90	16,18	30,64	1,7	0,123	0,0373	+6, +4, +3, +2, 0

Окончание табл. 31.1

Элемент	Электронная конфигурация	Потенциалы ионизации, эВ			Электроотрицательность	Орбитальный радиус, им		Важнейшие состояния окисления*
		I_1	I_2	I_3		M	M ²⁺	
Co	3d ⁷ 4s ²	7,86	17,05	33,49	1,7	0,118	0,0355	+4, +3, +2, +1, 0, -1
Ni	3d ⁸ 4s ²	7,63	18,15	35,16	1,8	0,114	0,0339	+4, +3, +2, 0
Cu	3d ¹⁰ 4s ¹	7,72	20,29	36,83	1,8	0,119	0,0324	+3, +2, +1
Zn	3d ¹⁰ 4s ²	9,39	17,96	39,7	1,7	0,106	0,0311	+2

* Жирным шрифтом выделены наиболее распространенные

Все это дает нам основание рассматривать свойства элементов дополнительных подгрупп и их соединений в другом порядке, не так, как мы это делали в главных подгруппах. Здесь удобно двигаться по периоду, последовательно рассматривая простые вещества и определенные классы соединений — от бинарных до достаточно сложных комплексных. Свойства всех этих веществ, как правило, постепенно закономерно меняются по периоду.

В то же время первый ряд переходных элементов, как было упомянуто в параграфе 30.3, заметно отличается от второго и третьего. Так, почти все элементы первого ряда образуют устойчивое состояние окисления M(II), дают множество солей, содержащих катионы M²⁺. Как правило, их гидратированные ионы M²⁺(водн.) устойчивы в кислых водных растворах, а переходные элементы второго и третьего рядов не склонны вообще образовывать простые катионы. Поэтому мы сначала рассматриваем химию переходных элементов первого ряда, а потом — в следующей главе — знакомимся с элементами второго и третьего рядов, которые значительно ближе друг к другу по свойствам, чем к элементам первого ряда.

31.1. Строение атомов. Состояния окисления

Мы уже отмечали раньше, что в первом переходном ряду последовательно заполняется электронами 3d-оболочка и что, как правило, у атомов реализуется конфигурация с двумя спаренными 4s-электронами 3d^x4s² (x = 1, 2, ..., 10). Исключение составляют атомы хрома с полузаполненной 3d⁵-оболочкой и меди — с заполненной 3d¹⁰-оболочкой, у них по одному 4s-электрону.

Электроотрицательность элементов постепенно увеличивается в ряду с ростом атомного номера и числа валентных d-электронов, плохо экранирующих друг друга. По электроотрицательности первые три элемента ряда — скандий, титан и ванадий — близки к элементам

второй группы главной подгруппы — кальцию, магнию и бериллию соответственно, но заметно отличаются от элементов главных подгрупп соответствующих групп третьего и четвертого периодов.

Полезно запомнить, что при ионизации у *d*-элементов сначала отрывается *ns*-электрон, причем образуется однозарядный ион с конфигурацией $(n-1)d^{x+1}$ (общее число валентных электронов в атоме $x+2$), а не $ns^{-1}(n-1)d^x$. Дело в том, что в ионе, даже однозарядном, роль притяжения электронов к ядру по отношению к межэлектронному отталкиванию становится больше, чем в нейтральном атоме. Ион как бы «лучше помнит» главное квантовое число, оно становится для него важнее, чем орбитальное. Поэтому все ионы *d*-элементов имеют только *d*-электроны в качестве валентных, например: $\text{Ti}^{3+} - [\text{Ar}]d^1$, $\text{Cu}^+ - [\text{Ar}]d^{10}$.

Относительно низкая энергия отрыва первых двух электронов способствует образованию ионов M^{2+} , устойчивых в окружении противоионов или дипольных молекул. Их радиусы значительно меньше, чем радиусы атомов (см. табл. 31.1), и близки к радиусам двухзарядных ионов магния и кальция. Поэтому степень окисления +2, как отмечено выше, характерна для большинства переходных элементов первого ряда, а степень окисления +1 так же, как для элементов второй группы главной подгруппы, нехарактерна. Исключение составляет медь, которая образует много соединений Cu(I) . Большая разность между вторым и первым потенциалом ионизации способствует образованию ионов Cu^+ с замкнутой $3d^{10}$ -оболочкой.

При движении слева направо по первому переходному ряду с ростом числа *d*-электронов увеличиваются потенциальные возможности атомов к образованию все большего числа ковалентных связей, к большему разнообразию состояний окисления и к более высоким высшим степеням окисления. Эта тенденция, действительно, хорошо прослеживается в химии элементов первой половины ряда от скандия до марганца. У них высшая степень окисления равна номеру группы и реализуется богатый набор промежуточных состояний окисления. Например, титан образует три хлорида — TiCl_2 , TiCl_3 и TiCl_4 , а для марганца известны кристаллические соли, содержащие анионы MnO_3^{3-} , MnO_4^{2-} и MnO_4^- , т. е. соединения Mn(V) , (VI) и (VII) . Однако после марганца эта тенденция нарушается: высшая степень окисления железа в ферратах — солях с анионами FeO_4^{2-} — равна шести, а кобальта — четырем. Дело в том, что кроме числа валентных электронов при движении вправо по переходному ряду растет и эффективный заряд ядра, который все более «закрепляет» электроны и заставляет их подтягиваться к своему ядру, в результате чего радиальная протяженность *d*-орбиталей и их способность к перекрыванию с валентными орбиталями других атомов падает. Особенно сильно этот эффект проявляется у высокозарядных ионов (сравните относительный рост I_1 и I_3 по табл. 31.1 при переходе от скандия к меди).

Итак, борьба двух противоположных тенденций в первом переходном ряду приводит к экстремальной зависимости высшего состояния окисления от атомного номера с максимумом у марганца.

31.2. Исторические сведения. Содержание в природе

Большая часть переходных элементов первого ряда известна человечеству с древних времен. Два металла — медь и железо — имели особое значение в истории цивилизации. Медь была, по-видимому, первым металлом, который человек стал обрабатывать и применять, древнейшие изделия из самородной меди были найдены в Египте. Они датируются V тысячелетием до н. э., это — начало медного века в истории человечества.

С железом человек столкнулся (в метеоритах), видимо, раньше, чем с другими металлами, его первые названия в Египте, Месопотамии и Армении означают «небесный металл». Овладение выплавкой железа относится примерно к 1500 г. до н. э.

Кроме меди и железа еще три металла первого ряда — марганец, кобальт и цинк — известны достаточно давно. Следующие три элемента этого ряда — титан, хром и никель — были открыты в XVIII в. Последним из декады в 1879 г. был открыт скандий, предсказанный и описанный Менделеевым в 1871 г. как экабор (см. параграф 2.3).

По содержанию в земной коре первое место занимает железо (табл. 31.2), его на порядок больше, чем углерода, и в 50 раз больше, чем серы. Далее идет титан, который не образует крупных залежей. Он относится к числу рассеянных элементов, основное количество титана находится в почвах. К числу весьма распространенных элементов принадлежит и марганец, многие горные породы содержат его в небольших количествах в рассеянном виде, но наряду с этим он образует и скопления в виде диоксида марганца. Содержание остальных элементов первого ряда находится на уровне сотых и тысячных долей атомного процента. Скандий имеет самое низкое содержание, и при этом он относится к рассеянным элементам. Очевидно, поэтому он и был открыт последним в рассматриваемом ряду.

Таблица 31.2

Природные соединения переходных элементов первого ряда

Элемент	Содержание в земной коре, % (по массе)	Важнейшие минералы
Sc	$1 \cdot 10^{-3}$	$\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ — тортвейтит, $\text{ScPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — стерретит
Ti	0,57	TiO_2 (тетр.) — рутил; $(\text{FeTi})\text{O}_3$ — ильменит; $\text{FeTiO}_3 \cdot n\text{Fe}_3\text{O}_4$ — титаномагнетиты; $(\text{CaTi})\text{O}_3$ — перовскит; $(\text{Na}, \text{Ce}, \text{Ca})_2(\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$ — лопарит; $\text{CaTiO}(\text{SiO}_4)$ — титанит (сфен)
V	0,019	VS_2 — патронит; $\text{K}_2(\text{VO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — карнотит; $\text{KV}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ — роскоэлит; $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$ — ванадинит

Элемент	Содержание в земной коре, % (по массе)	Важнейшие минералы
Cr	0,035	FeCr_2O_4 — хромит; $(\text{Mg, Fe})\text{Cr}_2\text{O}_4$ — магнохромит; $\text{Fe}(\text{Cr, Al})_2\text{O}_4$ — алюмохромит; $(\text{Mg, Fe})(\text{Cr, Al})_2\text{O}_4$ — хромпикотит
Mn	0,1	MnO_2 — пиролюзит; Mn_3O_4 — гаусманнит; Mn_2O_3 — браунит; MnOOH — манганит; $\text{BaMn}^{2+}\text{Mn}_2^{4+}\text{O}_{20} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — псиломелан; MnCO_3 — родохрозит
Fe	4,8	Fe_2O_3 — гематит; $\text{FeO}(\text{OH})$ — гетит; Fe_3O_4 — магнетит; $\text{HFeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ — лимонит; FeCO_3 — сидерит; FeS_2 — пирит
Co	$4 \cdot 10^{-3}$	CuCo_2S_4 — каролит; Co_3S_4 — линнеит; CoAsS — кобальтин; CoAs_3 — скуттерудит; $(\text{Co, Ni, Fe})\text{As}_3$ — шмальтин-хлоантин
Ni	$8 \cdot 10^{-3}$	$(\text{Fe, Ni})_9\text{S}_8$ — пентландит; NiAs — никелин; $(\text{Ni, Mg})_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ — ревдинскит
Cu	$4,7 \cdot 10^{-3}$	CuFeS_2 — халькопирит; Cu_2S — халькозин; CuS — ковеллин; $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ — малахит; $\text{Cu}_3(\text{OH})_3(\text{CO}_3)_2$ — азурит; Cu_2O — куприт
Zn	$7 \cdot 10^{-3}$	ZnS — сфалерит (цинковая обманка), вюртцит; ZnCO_3 — смитсонит; $\text{Zn}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — каламин; ZnO — цинкит

Все переходные металлы первого ряда химически достаточно активны, поэтому в самородном виде в природе они практически не встречаются. Чрезвычайно редкие самородки меди имели большое значение только в древности, в целом они составляют ничтожную часть от разведанных запасов меди и промышленного значения не имеют. Металлическое железо встречается в метеоритах, в основном, в виде сплавов с никелем и кобальтом. Высокое содержание железа в так называемых железных метеоритах (в среднем 90%), которые, как считают, отвечают по составу ядрам небесных тел, рассматривается как свидетельство того, что и ядро земного шара состоит главным образом из металлического железа. В земной коре металлическое железо изредка вкраплено в базальты.

Итак, главная форма существования переходных элементов первого ряда в земной коре — это их соединения, в которых переходные металлы присутствуют в наиболее характерных состояниях окисления. Элементы первой половины ряда — от скандия до железа — в основном встречаются в виде оксидов (простых и смешанных), а элементы конца ряда — в виде сульфидов (полисульфидов). Некоторые из рассматриваемых элементов входят в состав труднорастворимых солей — силикатов и карбонатов.

31.3. Получение металлов из руд. Химические основы металлургических процессов

Способы обогащения руд, получения из них металлов и их очистки составляют предмет металлургии. Эти вопросы выходят за рамки настоящего учебника, более серьезное внимание им уделено в курсах Г. Реми и Б. В. Некрасова. В данном параграфе кратко рассматривается лишь химическая сторона процессов промышленного получения металлов первого переходного ряда из руд.

Даже в самых, казалось бы, простых случаях руда проходит долгий и сложный путь перед тем, как превратится в конечный продукт — промышленный металл. Очень грубо и упрощенно этот путь представлен ниже на схеме (рис. 31.1). Если руда бедная, содержит мало нужного элемента, то процесс начинается с обогащения, которое часто включает и селекцию (разделение) руд разных металлов. Далее в зависимости от той химической формы, в которой получаемый элемент находится в руде (см. табл. 31.2), следуют либо процессы обжига — перевода в оксид сульфидов, арсенидов, карбонатов, либо (для оксидов) — непосредственно восстановление. В зависимости от свойств металла и требований к чистоте конечного продукта восстановление осуществляется либо нагреванием с углеродом (углем, сажей), водородом, алюминием или магнием — это пирометаллургические процессы, либо в растворе электрическим током или цементацией (под действием более активного, чем выделяемый, металла) — это гидрометаллургические процессы. Для получения чистого металла применяются разнообразные, часто весьма сложные, процессы дополнительной очистки — рафинирования. Напротив, получение на выходе специальных сплавов, например разных сортов сталей или материалов с особыми свойствами (скажем, магнитными), требует специальной технологии.

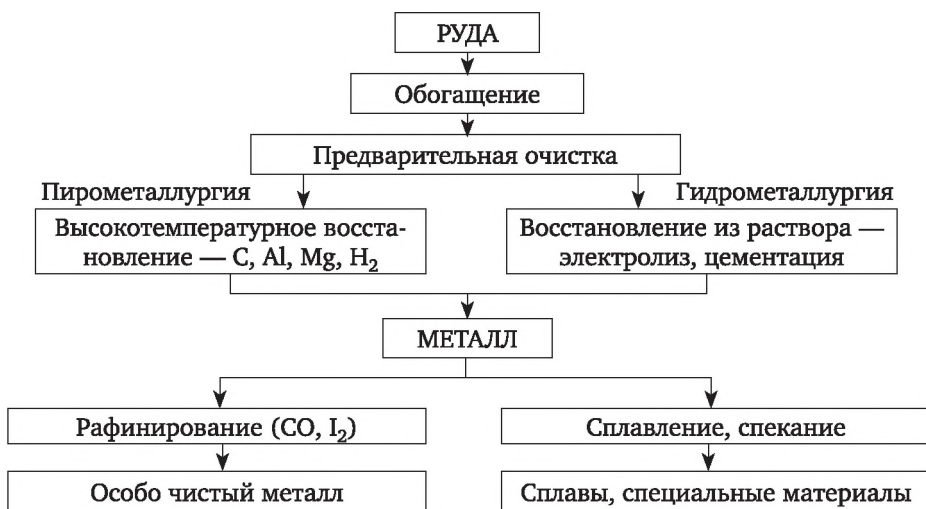
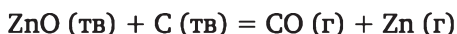


Рис. 31.1. Схема переработки руд переходных металлов

Самый дешевый восстановитель — это уголь. Он применяется в тех случаях, когда не требуется высокой чистоты металла и когда восстановление оксида до металла идет при технологически приемлемых температурах. С точки зрения термодинамики углерод может быть применен для восстановления многих оксидов переходных металлов первого ряда при условии подбора правильного температурного режима. Кроме восстановления железа и меди углерод иногда применяют для получения хрома (точнее, его сплава с железом — феррохрома), марганца, никеля, и цинка.

Реакция восстановления красной цинковой руды ZnO проводится при высокой температуре, и цинк образуется в газообразном состоянии (температура кипения цинка 906°C)

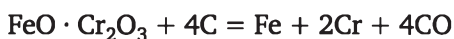


При этой реакции число молей газа увеличивается на два, $\Delta S_{298}^\circ = 309,1 \text{ Дж/К}$.

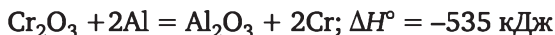
Реакция эндотермическая ($\Delta H_{298}^\circ = 371 \text{ кДж}$), но благодаря такому повышению энтропии при температуре выше $\approx 900^\circ\text{C}$ ее энергия Гиббса становится отрицательной. Относительно высокая летучесть цинка используется далее при его очистке методом фракционной перегонки в вакууме.

Кроме углерода в качестве восстановителей в пирометаллургии применяются также алюминий и магний. Стандартная энтальпия образования оксида алюминия составляет -1676 кДж/моль или -559 кДж на одну треть моля Al_2O_3 , т. е. на один моль атомов кислорода. $\Delta H_{f,298}^\circ$ MgO еще ниже: -602 кДж/моль . Энтальпии образования оксидов переходных металлов первого ряда лежат в диапазоне от -1908 для Sc_2O_3 (-636 на 1 моль атомов кислорода) до -944 для TiO_2 (-472 на 1 моль атомов кислорода) и -162 кДж/моль для CuO (см. табл. 31.4, параграф 31.5). Поэтому восстановление алюминием и магнием можно, в принципе, применять для всех этих металлов, кроме скандия. На практике алюминотермию используют для получения титана, ванадия, хрома и марганца.

Сульфидные руды ванадия предварительно проплавляют, отделяя ванадий от более тяжелых примесей, затем обжигают, превращая в оксид V_2O_3 . При алюминотермии алюминий загрязняет получающийся металл. Иногда это удобно, если требуется получить сплав с алюминием. Обычно же алюминотермия используется для получения не очень чистых металлов, в частности их сплавов с железом (которое специально добавляют) — ферротитана, феррованадия и ферромарганца. Феррохром можно получить еще более дешевым способом, восстанавливая хромистый железняк углем в мартеновских или электрических печах:



Чистый хром можно получить алюминотермией, но для этого предварительно проводится довольно сложная многостадийная процедура получения чистого оксида хрома, включающая промежуточное окисление хрома до состояния Cr(VI). В ходе реакции алюминотермии



развивается настолько высокая температура, что оксид алюминия, имеющий температуру плавления 2050°C, получается в плавленом состоянии. Плавленый оксид алюминия (искусственный корунд) применяется в качестве абразивного материала.

Алюминотермическому получению марганца из пиролюзита $\text{MnO}_2 \times n\text{H}_2\text{O}$ предшествует предварительное прокаливание для перевода его в смешанный оксид Mn(II) и Mn(III)



чтобы избежать слишком бурной реакции

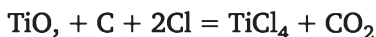


Реакция

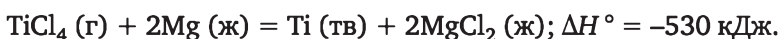


идет более спокойно.

Восстановление металлов из руд магнием стоит дороже, чем алюминием, и применяется реже. В частности, эта процедура используется для получения чистого титана, который не удастся получить алюминотермией, так как эти металлы — титан и алюминий — образуют очень прочные смешанные оксиды. Промышленный способ получения чистого титана довольно сложен. Отличительной чертой его является не только применение магния в качестве восстановителя, но и необходимость удаления из системы кислорода, примесь которого резко снижает механические свойства титана, и азота, реагирующего с титаном с образованием нитрида TiN. Над нагретой титановой рудой в смеси с углем пропускают хлор, в результате чего образуется летучий тетрапород титана



который перегоняется, очищаясь при этом от нелетучих примесей, в нагретую камеру, где происходит его восстановление жидким магнием:



Особо чистый титан получают восстановлением тетрахлорида титана металлическим натрием или гидридом натрия либо термическим разложением тетраиодида титана.

Водород как восстановитель для переходных металлов первого ряда применяют редко, с его помощью получают лишь кобальт.

И наконец, для получения скандия из его очень прочного оксида применяется электролиз. Предварительно оксид переводят в хлорид



после чего проводят электролиз расплавленной смеси хлоридов калия и лития (безводный электролит с достаточно низкой температурой плавления) с хлоридом скандия.

В случае рассеянных элементов большое внимание приходится уделять обогащению руд, разделению полезных продуктов и их очистке. Сочетание этих процедур с восстановлением металлов легче осуществить гидрометаллургическими методами. Их, в частности, применяют при получении титана, хрома, кобальта, никеля, меди и цинка. Собственно восстановление металлов из растворов осуществляют электрическим током или цементацией — осаждением металла с более высоким потенциалом восстановления на металле с более низким потенциалом.

Например, после обработки медных руд серной кислотой медь выщелачивается — переходит в раствор в виде ионов Cu^{2+} (водн.), стандартный потенциал восстановления которых до металла равен $E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,337$ В. Медь может быть выделена из раствора электролизом или цементацией на железе, имеющем потенциал восстановления $E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,440$ В. Можно для этого, в принципе, взять любой металл первого переходного ряда — все они лучшие восстановители, чем медь (см. параграф 31.7), но железо — самый дешевый из них.

Электролизом кислого водного раствора можно выделить и многие другие переходные металлы первого ряда (кобальт, никель, хром, цинк), несмотря на то, что потенциалы их восстановления отрицательны (см. Приложение I) и при электролизе должен получаться водород. В некоторых случаях (например, при выделении хрома) действительно одновременно образуется и водород, который частично поглощается образующимся хромом, в результате чего металл становится пористым. Этот недостаток, а также лишний расход электроэнергии на получение водорода компенсируются тем, что после удаления водорода нагреванием сам хром переходит в другую модификацию, обладающую большей твердостью. В других случаях положение спасает высокое перенапряжение выделения водорода (см. параграф 18.5). В частности, если сернокислый раствор не содержит примесей, снижающих перенапряжение, то из него удастся осадить цинк ($E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76$ В) без заметного выделения водорода. Если же металл еще более электроположителен, как скандий ($E^\circ_{\text{Sc}^{3+}/\text{Sc}} = -2,08$ В), то применяется более сложный способ электролиза расплава.

Для полноты картины отметим, что в гидрометаллургических процессах используется не только выделение самих металлов из растворов,

но и осаждение их малорастворимых соединений сероводородом, сульфидами, диоксидом углерода и другими реагентами.

31.4. Простые вещества, образуемые переходными элементами первого ряда

Простые вещества, образуемые элементами первого ряда, представляют собой типичные металлы, обладающие металлическим блеском, высокими теплопроводностью и электропроводимостью (от $1 \cdot 10^4$ до $6 \cdot 10^5$ Ом/см при 0°C). Все они, кроме красноватой меди, имеют серебристо-белый цвет. Для ряда элементов (скандия, хрома, марганца, железа, кобальта) известно по две и более модификаций, отличающихся друг от друга типом или параметрами кристаллической решетки (например, кристаллы α -скандия имеют гексагональную плотную упаковку, а β -скандий — кубическую гранецентрированную решетку), ковкостью и другими физическими и химическими свойствами (табл. 31.3).

Таблица 31.3

Свойства простых веществ, образуемых переходными элементами первого ряда

Элемент	Плотность, г/см ³ (20°C)	Температура плавления, °C	Реагенты, переводящие металлы в раствор	$E^\circ_{\text{M}^{2+}/\text{M}}, \text{ В}$
Sc	3,02	1541	Разб. HCl, разб. HNO ₃ , разб. H ₂ SO ₄	—
Ti	4,51	1668	HCl, HF, конц. H ₂ SO ₄ , конц. HNO ₃ , конц. H ₃ PO ₄	–1,63
V	6,11	1890	HNO ₃ , HF, конц. H ₂ SO ₄	–1,19
Cr	7,19	1890	Разб. HCl, разб. H ₂ SO ₄	–0,91
Mn	7,44	1245	Разб. HCl, разб. HNO ₃ , разб. H ₂ SO ₄	–1,18
Fe	7,87	1539	Разб. HCl, разб. HNO ₃ , разб. H ₂ SO ₄	–0,44
Co	8,90	1494	Разб. HCl, разб. HNO ₃ , разб. H ₂ SO ₄	–0,28
Ni	8,91	1455	Разб. HCl, разб. HNO ₃ , разб. H ₂ SO ₄	–0,25
Cu	8,94	1084	HNO ₃ , конц. H ₂ SO ₄	0,34
Zn	7,13	420	Кислоты, щелочи	–0,76

Примечание. Для элементов, имеющих несколько модификаций, данные приведены для наиболее термодинамически устойчивой.

Тип кристаллической решетки в значительной степени определяет такие практически важные свойства металлов, как ковкость и пластич-

ность. В кубической гранецентрированной структуре (рис. 7.4) имеется четыре направления, перпендикулярных объемным диагоналям куба, по которым могут скользить относительно друг друга плоскости, образованные атомами металла; при гексагональной же упаковке такое направление только одно. Поэтому металлы с кубической гранецентрированной структурой — γ -железо, кобальт, никель, медь — более пластичны и ковкие, чем более хрупкие металлы с кубической объемноцентрированной и гексагональной структурами — титан, ванадий, хром, α -железо, цинк.

Металлы первого ряда переходных элементов имеют довольно высокие плотности, температуры плавления и кипения и энтальпии сублимации. Плотность несколько меньше в начале ряда — у скандия и титана, и все показатели несколько ниже средних у последнего элемента ряда — цинка. Образование прочных структур, очевидно, обусловлено участием d -электронов в связях между атомами металла. Относительно низкая прочность связей между атомами цинка в его кристаллической решетке объясняется его электронной конфигурацией $[\text{Ar}]4s^23d^{10}$, с замкнутой d -оболочкой. С точки зрения метода валентных связей атому цинка в основном состоянии для образования ковалентных связей не хватает вакантных орбиталей, в отличие от предшествующих элементов он нуждается в промотировании электронов на ближайшую по энергии $4p$ -орбиталь, что, конечно, ослабляет связи.

С точки зрения как зонной теории, так и метода валентных связей в приложении к переходным d -элементам существует оптимальное число валентных электронов, расположенных в валентной зоне или на валентных атомных орбиталях, при котором гомоатомные связи наиболее прочны. Металлическое состояние характеризуется высокой степенью делокализации электронов и высокими координационными числами атомов (8 для титана, ванадия и хрома и 12 для скандия и элементов от марганца до цинка), но в любом случае общая энергия связи в кристалле будет тем больше, чем большее число электронов каждого атома может быть спарено с электронами других атомов в валентной зоне. Это число максимально, если у каждого атома валентные атомные орбитали заполнены приблизительно наполовину.

Например, если отложить на оси ординат так называемую идеальную плотность — величину, обратную объему одного моля атомов в кристалле металла, а по оси абсцисс — число внешних электронов ($3d$, $4s$ и $4p$ в четвертом периоде), то мы получим зависимость, изображенную на рис. 31.2. При числе электронов от 1 до 6 идеальная плотность, а следовательно, и прочность связей между атомами металла растут пропорционально числу электронов. В интервале от 6 до 10 валентных электронов плотность малочувствительна к их числу, хотя и медленно повышается. При дальнейшем увеличении числа электронов плотность резко падает опять-таки пропорционально числу электронов.

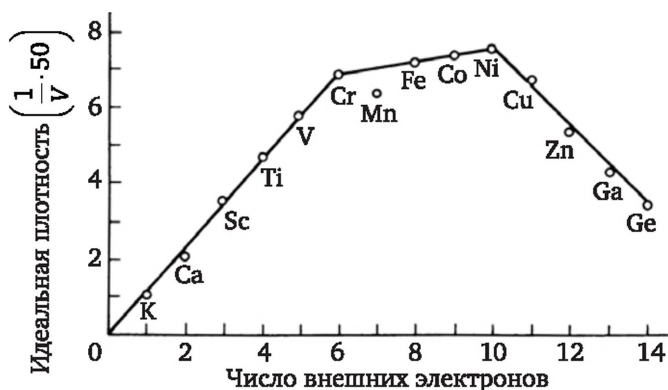


Рис. 31.2. Зависимость идеальной плотности переходных металлов первого ряда от числа внешних электронов

В четвертом периоде у атомов от калия до ванадия имеется избыток орбиталей и недостаток валентных электронов, поэтому число последних и определяет прочность связей. У переходных металлов, с точки зрения Полинга, в основном реализуется октаэдрическая d^2sp^3 -гибридизация, а три d -орбитали атом оставляет «для себя»; эти орбитали (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) не участвуют в гибридизации и практически не способны перекрываться с орбиталями соседних атомов. Электроны на них могут оставаться неспаренными. Такие идеальные валентные состояния для металлических ванадия, железа и меди представлены на рис. 31.3. Серьезные расчеты по методу валентных связей показывают, что заселенность валентных орбиталей у атомов переходных элементов в простых веществах близка к этим упрощенным предсказаниям, но все же несколько отличается от них. Так, атом железа имеет в среднем 5,8 валентных и 2,2 «своих» атомных электрона, атом меди — 5,5 валентных и 5,5 атомных. Атомные электроны начинают появляться у хрома, и на нем прекращается резкий рост плотности с увеличением числа электронов. После никеля число делокализованных электронов начинает уменьшаться, и, скажем, у германия не хватает орбиталей для реализации октаэдрической гибридизации, так как все пять d -орбиталей заняты десятью атомными электронами.

Наличие у атомов металлов неспаренных электронов приводит к парамагнетизму. Три металла — железо, кобальт и никель — ферромагнитны при комнатной температуре, кусочки этих металлов притягиваются магнитом. Ферромагнетизм возникает в результате сложения магнитных моментов отдельных атомов с образованием в объеме металла так называемых доменов — островков размером 10^{-2} — 10^{-5} см, в пределах которых спины атомов параллельны (см. параграф 7.6). Образование доменов возможно лишь в определенном диапазоне межатомных расстояний — не слишком коротких, при которых произойдет перекрывание даже «своих» орбиталей и образование химических связей со спариванием спинов электронов, и не слишком длинных, при

которых спины электронов разных атомов перестанут «чувствовать» друг друга. По-видимому, именно такие уникальные условия создаются в кристаллах железа, кобальта и никеля. Если пластинки из этих металлов нагреть, то они потеряют способность притягиваться магнитом. Нетрудно проделать такой опыт и убедиться, что первой с магнита упадет притянутая им никелевая пластинка (при 358°C), второй — железная (770°C) и последней, если удастся ее нагреть до 1130°C, — кобальтовая. При нагревании тепловое движение атомов рано или поздно разрушает домены, разориентирует спины электронов.

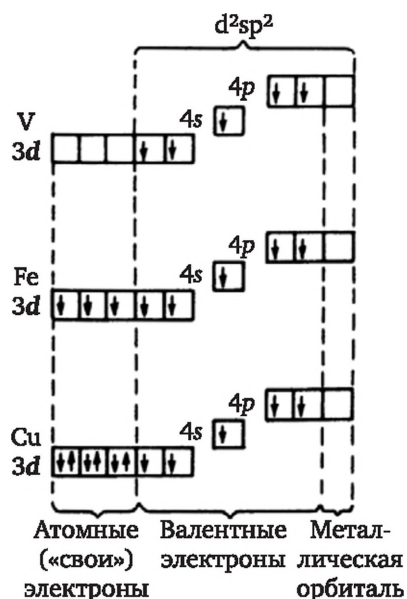
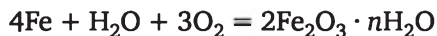


Рис. 31.3. Идеальные валентные состояния атомов в металлических ванадии, железе и меди

Теоретически (см. рис. 31.3) максимальным ферромагнетизмом должно обладать железо — три неспаренных электрона на атом. На самом же деле максимальный ферромагнетизм обнаруживает сплав 74% железа с 26% кобальта. Этот факт подтверждает приведенный выше результат расчета по методу валентных связей, согласно которому атом железа имеет не 3, а только 2,2 валентных электрона.

Рассматривая физические свойства металлов первого ряда переходных элементов, мы убедились, что они неразрывно связаны со строением их атомов, но связь эта зачастую достаточно сложна. В равной мере и химические свойства этих простых веществ в целом определяются их электронным строением, хотя очень важную роль играют такие тонкие индивидуальные факторы, как, например, образование на воздухе защитных пленок на поверхности металла или баланс энергии сублимации металла — ионизации атома и гидратации иона, определяющий восстановительный потенциал иона металла. Переходные металлы

первого ряда в целом значительно менее реакционноспособны, чем щелочные и щелочноземельные. При комнатной температуре наиболее активны и легко корродируют скандий, марганец и железо. В мелкораздробленном состоянии эти металлы пирофорны. Однако чистое плавленное железо начинает заметно реагировать с сухим воздухом лишь при нагревании. С водой, не содержащей растворенного кислорода, железо при комнатной температуре не взаимодействует, так как на его поверхности образуется компактный защитный слой гидроксида железа(II). В присутствии воздуха образуется пористый гидратированный оксид железа(III)



и коррозия прогрессирует.

Марганец, полученный алюминотермией (проплавленный), на воздухе покрывается пятнами, но далее не окисляется. Он очень медленно реагирует с водой при нагревании, образуя малорастворимый гидроксид $\text{Mn}(\text{OH})_2$.

Все переходные элементы первого ряда, кроме меди, имеют отрицательный потенциал восстановления обоих катионов до металла (см. приложение 1). Медь в этом отношении приближается к благородным металлам (вспомним, что она встречается в виде самородков, хотя и редко), она растворяется лишь в кислотах-окислителях — азотной и горячей концентрированной серной (см. табл. 31.3). Большинство остальных металлов растворяется в обычных сильных кислотах — разбавленной серной, соляной и т. д. В отдельных случаях металлы пассивируются под действием кислот-окислителей: хром, кобальт — концентрированной азотной, железо — концентрированной азотной и серной. Последнее обстоятельство позволяет даже перевозить концентрированную серную кислоту в железных сосудах.

С растворами сильных щелочей из переходных металлов первого ряда реагирует только цинк, образуя анионы $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$.

Хотя переходные металлы первого ряда образуют большое число соединений с неметаллами, при комнатной температуре они довольно устойчивы к действию кислорода и других окислителей. Наиболее устойчивы титан, ванадий, хром, кобальт и никель. На медь и железо не действует сухой воздух при обычных температурах, но они окисляются во влажном воздухе. Как отмечалось выше, некоторые металлы в мелкораздробленном состоянии пирофорны.

При нагревании реакционная способность всех металлов резко возрастает, все они реагируют с кислородом (в токе кислорода многие из них горят), галогенами, серой, фосфором, углеродом, кремнием, бором и другими неметаллами.

Титан, ванадий, хром и марганец при высоких температурах непосредственно реагируют с азотом, образуя нитриды, например TiN , VN , Mn_3N_2 . Остальные металлы с молекулярным азотом не реагируют, но их нитриды могут быть получены косвенным путем.

Многие металлы растворяют водород (титан, хром, железо, никель) или взаимодействуют с ним, давая гидриды (например, ScH_3 , CuH , ZnH_2).

В расплавленном состоянии переходные металлы первого ряда неограниченно растворяются друг в друге, образуя сплавы, имеющие огромное практическое значение.

Железо, выплавленное в доменной печи, содержит углерод, кремний, марганец и другие примеси, которые в зависимости от их содержания в шихте, температуры в печи и других условий могут давать сложный набор сплавов (фаз переменного состава) .

Чугун содержит 2—5% углерода, небольшие количества кремния, серы, фосфора, марганца и, иногда в качестве легирующих добавок, другие металлы. Это самый дешевый металлический конструкционный материал. Его механические свойства сильно зависят от содержания углерода в нем. Если углерод в основном находится в виде карбидов железа, чугун очень хрупок (белый чугун), пластинчатый графит в сером чугуне придает ему хорошие антифрикционные свойства, хлопьевидные графитовые включения придают чугуну ковкость.

Сталь содержит 0,1—1% углерода, она поддается ковке и закалке.

Специальные стали — это многочисленные сплавы с большим разнообразием свойств. Повышение содержания кремния в стали (до 2,5%) приводит к повышению твердости и упругости стали. Легированные стали содержат добавки различных металлов. Добавляя в сталь хром вместе с вольфрамом и ванадием, получают инструментальную сталь, сохраняющую твердость при температуре красного каления (быстрорежущая сталь), хром вместе с никелем позволяет получать коррозионно-стойкие нержавеющие стали.

В технике и быту широко применяются сплавы меди. Бронзы — сплавы меди и олова — используются для отливки прочных и коррозионно-устойчивых изделий с низким коэффициентом трения. Латунь — сплавы меди и цинка — легкообрабатываемые коррозионно-стойкие конструкционные материалы. И наконец, почти во всех странах монеты делают из сплавов меди. «Медные» деньги действительно содержат в основном медь с добавкой олова и никеля, а «серебряные» — никель и медь.

31.5. Оксиды и их гидратные формы

Переходные металлы первого ряда образуют большой набор оксидов, отвечающих почти всем характерным состояниям окисления. Свойства наиболее важных оксидов описаны в табл. 31.4. Характерной особенностью многих переходных металлов, в отличие от металлов главных подгрупп, является их склонность к образованию оксидов переменного состава. Так, в системе $\text{Zn} - \text{O}$ существуют только две фазы постоянного состава: Zn и ZnO . В системе же титан — кислород области существования монооксида титана при 1200°C отвечает диапазон составов

от $\text{TiO}_{0,88}$ до $\text{TiO}_{1,20}$ (рис. 31.4); область составов монооксида железа при 1000°C простирается от $\text{FeO}_{1,04}$ до $\text{FeO}_{1,12}$.

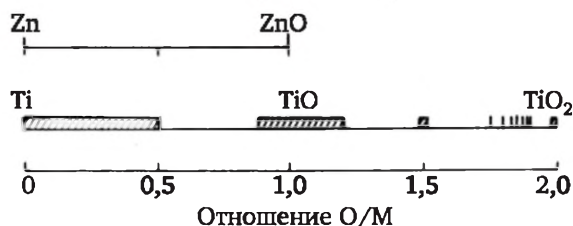


Рис. 31.4. Состав фаз в системах $\text{Zn} - \text{O}$ и $\text{Ti} - \text{O}$

Таблица 31.4

Свойства оксидов переходных элементов первого ряда

Оксид	Цвет	Плотность, г/см^3	Темпера- тура плав- ления, $^\circ\text{C}$	$-\Delta H_f^{298}$, кДж/моль	Реагенты, пере- водящие оксиды в раствор
Sc_2O_3	Белый	3,9	≈ 2450	1908	Кислоты
TiO	Коричневый	4,9	1780 (разл.)	526	Разб. H_2SO_4
Ti_2O_3	Темно-фиолето- вый	4,6	1830	1518	H_2SO_4 , гор. HNO_3
TiO_2 рутил	Желтый	4,2	1870	944	HF , расплавы щелочей и KHSO_4
VO	Светло-серый	5,8	1830	432	Разб. кислоты
V_2O_3	Черный, блестя- щий	4,9	1970	1219	Гор. HNO_3
VO_2	Синий	4,3	1545	713	Кислоты, щелочи
V_2O_5	Оранжевый	3,4	680	1552	Щелочи
CrO	Черный	—	1550	-335	Кислоты
Cr_2O_3	Зеленый	5,2	2335 (разл.)	1141	Расплавы щело- чей
CrO_2	Черный	—	—	—	—
CrO_3	Красный	2,8	197 (разл.)	590	Разб. H_2SO_4 , этил, спирт, этил, эфир
MnO	Серо-зеленый	5,2	1842	385	Кислоты, NH_4Cl
Mn_2O_3	Коричнево-чер- ный	$\approx 4,5$	≈ 1000 (разл. с обр. Mn_3O_4)	958	Кислоты
Mn_3O_4	Коричнево-чер- ный	4,7	1560	1388	HCl

Окончание табл. 31.4

Оксид	Цвет	Плотность, г/см ³	Темпера- тура плавл- ения, °С	$-\Delta H_{f,298}^{\circ}$, кДж/моль	Реагенты, пере- водящие оксиды в раствор
MnO ₂	Коричнево-чер- ный	5,0	535 (разл.)	521	HCl
Mn ₂ O ₇	Темно-зеленый	2,4	6; 55 (разл.)	726	H ₂ O
FeO	Черный	5,7	≈ 1400	265	Кислоты
Fe ₃ O ₄	Черный	5,2	1540 (разл.)	1117	Кислоты
Fe ₂ O ₃	Красно-корич- невый	5,3	1565 (разл.)	822	Кислоты
CoO	Серо-зеленый	5,7	1830	239	Кислоты
Co ₃ O ₄	Черный	6,1	900 (разл.)	887	H ₂ SO ₄
NiO	Серо-зеленый	7,4	1955	240	Кислоты, NH ₄ OH
Cu ₂ O	Коричневый	6,0	1242	173	HCl, NH ₄ OH, NH ₄ Cl
CuO	Черный	6,4	800 (разл.)	162	Кислоты, NH ₄ Cl, KCN
ZnO	Бесцветный	5,7	1975	351	Кислоты, щелочи

Примечание. Жирным шрифтом выделены оксиды переменного состава с широ-
кой областью гомогенности.

Существование соединений переменного состава связано с дефек-
тами их кристаллических решеток и с наличием в них одного и того
же элемента в двух разных состояниях окисления (см. параграф 7.5),
например Fe(II) и Fe(III) в FeO. Способность к образованию несколь-
ких устойчивых состояний окисления отличает именно переходные
элементы, поэтому они и проявляют склонность к образованию соеди-
нений переменного состава — не только оксидов, но и гидридов, суль-
фидов, нитридов, карбидов и др.

Получают оксиды двумя способами: взаимодействием металла с кис-
лородом или с веществом, богатым кислородом, и разложением или
восстановлением высшего оксида, гидроксида или соли кислородсодер-
жащей кислоты.

В обоих случаях речь идет о гетерогенных реакциях с участием
твердой фазы. Такие реакции имеют значительные энергии активации
и идут с заметной скоростью лишь при повышенных температурах.

Первым способом (прямым синтезом из простых веществ) полу-
чают монооксиды хрома, меди и цинка. Реакции $M(\text{тв}) + 1/2 O_2(\text{г}) =$
 $= MO(\text{тв})$ — экзотермические, но сопровождаются существенным
понижением энтропии ($\Delta S_{298}^{\circ} \approx -100$ Дж/моль · К), поэтому с точки зре-

ния термодинамики протеканию реакции с большим выходом оксида благоприятствует низкая температура. Однако для преодоления кинетических трудностей требуется высокая температура. Выход из этой противоречивой ситуации находят на пути снижения энергии активации реакции с учетом индивидуальных особенностей каждой реагирующей системы.

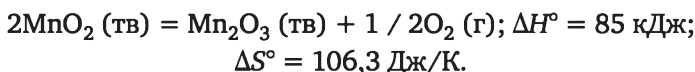
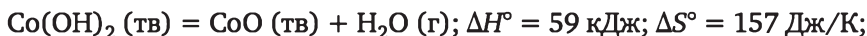
Для получения CrO хром применяют не в чистом виде, а в виде жидкой амальгамы — раствора (жидкого сплава) хрома в ртути и окисление проводят на воздухе без нагревания.

Для получения оксида меди CuO медь берут в измельченном состоянии (стружки, проволока) и реакцию проводят при температуре красного каления, так как при более высокой температуре идет заметное разложение монооксида с выделением кислорода и, следовательно, с повышением энтропии:



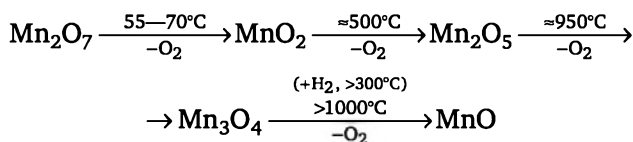
Оксид цинка ZnO получают сжиганием цинка в кислороде, эта реакция идет активно благодаря высокой энтальпии образования оксида ($-350,6$ кДж/моль) и легкоплавкости цинка ($419,5^{\circ}C$).

Второй способ получения оксидов — с помощью реакций разложения — с термодинамической точки зрения требует, напротив, высокой температуры, так как это эндотермические реакции, идущие с увеличением энтропии, например,

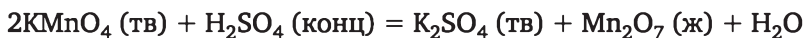


Небольшие эндотермические эффекты подобных реакций и заметный рост энтропии позволяют проводить их при сравнительно низких температурах, как правило, до 1000°C. Излишнее повышение температуры может привести к разложению получающихся оксидов. Полноте протекания таких реакций способствует удаление из сферы реакции газообразных продуктов, скажем, посредством продувания через систему инертного газа.

Примером контролируемого последовательного разложения высших оксидов может служить термическое разложение высшего оксида марганца Mn_2O_7 , с помощью которого при желании можно получить все остальные его оксиды:



Сам Mn_2O_7 — чрезвычайно сильный окислитель, вещество взрывоопасное, получают его по реакции

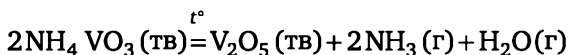


На практике в препаративных целях используется не вся эта цепочка, а ее часть, начинающаяся с диоксида.

Последний этап этой цепочки — получение легкоокисляющегося MnO — удобнее вести не на воздухе, а в атмосфере водорода. Восстановление Mn_3O_4 до MnO водородом легко идет при температурах выше 300°C .

Термическое разложение более сложных соединений используется для получения многих оксидов. Прокаливанием гидроксидов (или гидратированных оксидов типа $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), карбонатов, нитратов, оксалатов получают, как правило, оксиды, в которых металл находится в невысоких степенях окисления (до 3): Sc_2O_3 , MnO , Mn_2O_3 , FeO , Co_2O_3 , Co_3O_4 , CoO , NiO .

Интересный случай представляет получение V_2O_5 термическим разложением ванадата аммония — здесь ванадий в высшем состоянии окисления входит в состав аниона:

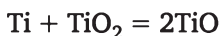
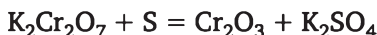
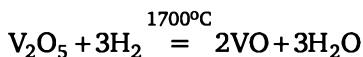
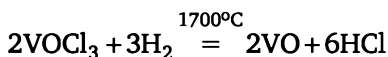


Это — тоже типичная эндотермическая реакция, сопровождаемая ростом энтропии.

Некоторое исключение из этого ряда представляет реакция получения диоксида марганца из нитрата марганца (II), в процессе которой Mn(II) окисляется до Mn(IV) :



В этой реакции не образуется монооксид MnO , так как он очень легко окисляется и не может образовываться в присутствии оксидов азота. Окислитель здесь образуется в процессе разложения исходного соединения, однако окислитель или восстановитель можно добавить и до начала реакции, например,



Итак, мы рассмотрели получение многих оксидов разными способами и, конечно, далеко не исчерпали все известные методы их синтеза. Однако в целом, несмотря на большое число и разнообразие окси-

дов переходных металлов первого ряда, реакции их получения сводятся либо к окислению металла, либо к разложению или частичному восстановлению или окислению кислородсодержащего соединения переходного элемента.

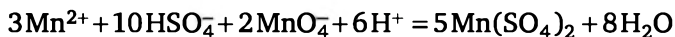
Обратимся теперь к химическим свойствам оксидов переходных металлов первого ряда и кратко рассмотрим их кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства.

Кислотно-основные свойства оксидов зависят от природы металла и, даже в большей степени, от его состояния окисления. Все оксиды состава MO , за исключением ZnO , обладают только основными свойствами: они растворяются в кислотах (см. табл. 31.4), образуя аквакатионы. Оксид цинка ZnO амфотерен — он растворяется не только в кислотах, но и в избытке щелочи с образованием цинкат-ионов — гидроксокомплексов цинка $Zn(OH)_3^-$ и $Zn(OH)_4^{2-}$. Из щелочных растворов можно выделить соответствующие твердые соли, например $Na[Zn(OH)_3]$ и $Na_2[Zn(OH)_4]$.

Оксиды состава M_2O_3 преимущественно также относятся к основным, амфотерные свойства проявляют только Cr_2O_3 и Fe_2O_3 .

У оксидов MO_2 основные свойства почти не проявляются. Оксид титана TiO_2 , обладающий очень прочной кристаллической решеткой ионного типа, медленно растворяется только в концентрированной серной кислоте, образуя оксосульфат титана $TiOSO_4$. При разбавлении водой и последующем кипячении он переходит в полимерную так называемую β -титановую кислоту — гидратированный диоксид титана. При добавлении оснований к растворам солей титана (IV) выпадает осадок гидратированного оксида титана (IV) $TiO_2 \cdot nH_2O$, который растворяется в избытке концентрированных щелочей с образованием гидроксокомплексов титана. Из таких растворов можно выделить гидратированные титанаты щелочных металлов, например $Na_2TiO_3 \cdot nH_2O$ и $Na_2Ti_2O_5 \cdot nH_2O$. Сплавлением TiO_2 с различными оксидами можно получить кристаллические вещества состава $MTiO_3$ ($M = Fe, Ca, Mg, Mn, Co, Ni, Sr, Ba$) и M_2TiO_4 ($M = Mg, Zn, Co$), часто называемые титанатами, но представляющие собой смешанные оксиды.

Диоксид ванадия амфотерен, он легко растворяется и в кислотах и в щелочах. Диоксид марганца при сплавлении с основными оксидами типа CaO дает манганаты состава $CaO \cdot nMnO_2$ ($n = 1/2, 1, 2, 3, 5$). С другой стороны, при окислении $MnSO_4$ в крепкой серной кислоте перманганатом образуются кристаллы-соли $Mn(SO_4)_2$



которая легко гидролизуетсся с образованием $MnO_2 \cdot nH_2O$. Таким образом, MnO_2 — это, хотя и амфотерный, но инертный в отношении кислотно-основных взаимодействий оксид.

Высшие оксиды ванадия, хрома и марганца V_2O_5 , CrO_3 и Mn_2O_7 — это типичные кислотные оксиды; в этом отношении элементы

дополнительных подгрупп похожи на элементы главных подгрупп. Эти оксиды — единственные из всех оксидов переходных металлов первого ряда растворимы в воде. Оксид ванадия(V) растворяется хуже (0,07 г в 100 г воды при 20°C), а CrO_3 и Mn_2O_7 — лучше, правда, в горячей воде последний разлагается с выделением кислорода:



В целом низшие оксиды переходных элементов первого ряда проявляют основные свойства, хотя все гидроксиды $\text{M}(\text{OH})_2$ и гидратированные оксиды $\text{M}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ практически нерастворимы в воде. У высших оксидов при движении по ряду до марганца наблюдается постепенный переход к кислотным оксидам. Таким образом, у каждого отдельного элемента с ростом степени окисления заметно увеличиваются кислотные свойства оксидов.

Что касается окислительно-восстановительных свойств оксидов переходных элементов первого ряда, то они несколько по-разному проявляются в растворах (в водных средах) и при взаимодействии чистых соединений. Окислительно-восстановительные свойства различных соединений по отношению к водным растворам рассмотрены в параграфе 31.7; здесь мы только отметим, что, как и следовало ожидать, при взаимодействии с водными растворами низшие оксиды проявляют, как правило, восстановительные свойства, а высшие — окислительные. Окислительную способность каждого отдельного оксида в индивидуальном состоянии мы можем оценить по его способности отщеплять кислород, переходя в низший оксид, а восстановительную, присущую только низшим оксидам, — по их склонности присоединять кислород и переходить в высший оксид. Именно эти реакции и их термодинамические основы мы рассмотрели в начале этого параграфа, когда речь шла о способах получения оксидов. Здесь мы только отметим, что выраженными восстановительными свойствами обладают лишь некоторые оксиды состава MO , а ярковыраженными окислительными — высшие оксиды ванадия V_2O_5 и особенно хрома CrO_3 и марганца Mn_2O_7 . Так, CrO_3 реагирует со взрывом со многими органическими веществами, а Mn_2O_7 , как мы отмечали, выделяет кислород даже при контакте с горячей водой.

31.6. Галогениды

Мы довольно подробно ознакомились с химией оксидов переходных элементов первого ряда, и теперь нам удобно рассматривать их галогениды в сравнении с оксидами. Эти два класса соединений сближает то, что кислород по электроотрицательности (3,5) занимает промежуточное положение между фтором (4,1) и хлором (2,9).

Существенное различие между оксидами и галогенидами заключается в том, что кислород имеет степень окисления (–2), а галогены —

(–1), поэтому, несмотря на то, что кислород менее электроотрицателен, чем фтор, наиболее высокие состояния окисления металлов реализуются в оксидах, а не во фторидах. Например, марганец образует высший оксид Mn_2O_7 , но в высшем исключительно реакционноспособном фториде MnF_4 он достигает лишь степени окисления (IV). Перечень известных галогенидов переходных элементов первого ряда приведен в табл. 31.5. Даже при беглом взгляде на таблицу видно, что ряд фторидов наиболее представительен, менее полные ряды хлоридов и бромидов почти эквивалентны друг другу (вспомним, что электроотрицательности хлора и брома почти одинаковы), а ряд иодидов — самый бедный. Как и следовало ожидать, ряд фторидов содержит некоторые высшие формы, которых нет среди других галогенидов: VF_5 , CrF_5 , CrF_6 , MnF_3 и MnF_4 . Более шести атомов фтора не могут сосуществовать вокруг атома металла из-за их высокого взаимного отталкивания. Максимальное число атомов фтора присутствует в гексафториде хрома CrF_6 . Это весьма неустойчивое вещество, которое получается в виде примеси при фторировании металла. Основная реакция ($400^\circ C$, 350 ат)



идет с понижением энтропии, поэтому и требуется такое высокое давление, но все же она термодинамически выгоднее, чем побочная



Таблица 31.5

Галогениды переходных элементов первого ряда $MGal_n$

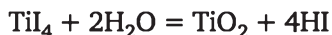
Элемент	Индекс n в формуле $MGal_n$			
	фториды	хлориды	бромиды	иодиды
Sc	3	3	3	3
Ti	3, 4	2, 3, 4	2, 4	2, 4
V	2, 3, 4, 5	2, 3, 4	2, 3, 4	2
Cr	2, 3, 4, 5, (6)	2, 3, 4	2, 3, 4	2, 3
Mn	2, 3, 4	2	2	2
Fe	2, 3	2, 3	2, 3	2
Co	2, 3	2, 3	2	2
Ni	2	2	2	2
Си	2	1, 2	1, 2	1
Zn	2	2	2	2

Гексафторид хрома в вакууме отщепляет фтор уже при температуре выше $-100^\circ C$ и переходит в пентафторид CrF_5 . Отметим, что оксофторид хрома (VI) $CrOF_4$ значительно устойчивее гексафторида.

У марганца, несмотря на то, что окислительное состояние Mn(VII) реализуется в кислородных соединениях, высший фторид — только MnF_4 . Это летучее твердое вещество, в котором марганец, по-видимому, имеет координационное число четыре, так же как и в высших кислородных соединениях.

При движении по переходному ряду слева направо размер атомов несколько уменьшается (см. табл. 31.1). Очевидно, максимальное в ряду состояние окисления хрома во фторидах — это результат компромисса между валентными возможностями атома, числом d -электронов, с одной стороны, и его координационными возможностями, отношением размеров атомов фтора и металла — с другой.

Три элемента — титан, ванадий и хром — образуют высшие хлориды формулы MCl_4 , но лишь у титана при этом состояние окисления такое же, как в высших кислородных соединениях, и равно номеру группы. Только для титана существует тетраиодид — летучее твердое вещество с молекулярной кристаллической решеткой, очень легко подвергающееся гидролизу,



Что касается низших галогенидов, то здесь ряд фторидов оказывается более бедным, чем ряды других галогенидов; в нем отсутствуют аналоги TiGal_2 и CuGal . Предел существования низших фторидов связан с тем, что у таких соединений с высокополярной связью энергия ионной кристаллической решетки оказывается слишком низкой из-за неудачного соотношения размера ионов — большой размер катиона препятствует образованию плотной упаковки относительно маленьких анионов F^- .

Таким образом, мы видим, что границы устойчивости бинарных галогенидов переходных металлов первого ряда как высших, так и низших, определяются, с одной стороны, валентными возможностями металла — в первую очередь числом электронов, которые могут принимать участие в связях, а с другой — соотношением размеров атомов или ионов.

Эти же факторы определяют и структуры галогенидов. Кристаллические низшие галогениды (моногогалогениды меди, дигалогениды и даже тригалогениды) можно рассматривать как соли соответствующих галогеноводородных кислот с ионными кристаллическими решетками. Правда, разность электроотрицательностей галогенов и металлов для переходных элементов значительно меньше, чем для щелочных и щелочноземельных соответственно, и степень ионности связей галоген — переходный элемент ниже. Структуры некоторых галогенидов несут на себе отпечаток компромисса между ионной и атомной кристаллической решеткой. Конкретно это проявляется в следующем. Многие дигалогениды имеют структуры, основанные на плотной упаковке анионов галогенов, в которой ионы металла занимают половину октаэдрических пустот, что и соответствует соотношению MGal_2 . Например,

в MnCl_2 , FeCl_2 , CoCl_2 , NiCl_2 , NiI_2 и ZnBr_2 галогенидная решетка представляет собой кубическую плотную упаковку, а в MnI_2 , FeBr_2 , FeI_2 , CoBr_2 , CoI_2 , NiBr_2 — гексагональную. В некоторых случаях при этом ионы металла располагаются не совсем равномерно по октаэдрическим пустотам, а занимают их послойно. В результате получается сложная слоистая структура, причем внутри слоя связь между атомами металла и галогена близка к ионной, а между слоями действуют слабые силы Ван-дер-Ваальса, как в молекулярных решетках твердых галогенов. Каждый слой сам по себе электронейтрален и довольно легко может перемещаться относительно других слоев, поэтому при механическом воздействии кристалл расщепляется послойно. Слоистыми решетками обладают, в частности, FeCl_3 , CoCl_2 , NiCl_2 , CrCl_3 и некоторые другие галогениды.

Структура CrCl_3 и большинства тригалогенидов также основана на плотной упаковке анионов, но ионы металла занимают уже не половину, а треть октаэдрических пустот. Структуры большинства дифторидов представляют собой решетку рутила (одна из форм TiO_2), в которой катион имеет координационное число шесть, но окружающие его анионы образуют не правильный, а сильно искаженный октаэдр. Такая структура энергетически выгоднее, чем правильная, при отношении радиуса аниона к радиусу катиона больше 1,37.

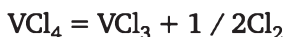
По мере повышения степени окисления металла связи его с галогенами становятся все в большей степени ковалентными. Соответственно, происходит переход от тугоплавких нелетучих ионных соединений к ковалентным с молекулярными кристаллическими решетками, легкоплавким и даже к жидким с высокой летучестью, склонным к гидролизу и часто обладающим окислительными свойствами.

Рассмотрим, например, семейство хлоридов ванадия. Дихлорид ванадия представляет собой светло-зеленые слоистые кристаллы, плавящиеся при 1350°C с частичным разложением. В водном растворе он постепенно восстанавливает воду, окисляясь до V(III) :



Таким образом, VCl_2 — соединение с прочной ионной (правда, слоистой) кристаллической решеткой.

Трихлорид ванадия VCl_3 получают термическим разложением тетрахлорида при осторожном кипячении:

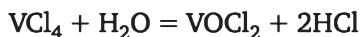


Он представляет собой розовые кристаллические листочки (опять слоистая структура) .

В воде трихлорид ванадия сильно гидролизует (см. параграф 31.7), в кислой среде в присутствии избытка хлоридных ионов образует комплексы $[\text{VCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ и их производные. Из раствора может быть выделен в виде кристаллогидрата $\text{VCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, представляющего собой,

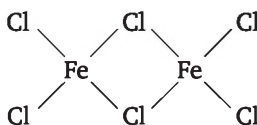
по-видимому, хлорид дихлоротетраакваванадия(III) $[\text{VCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \times 2\text{H}_2\text{O}$. Таким образом, ванадий(III) стремится сохранить координационное число шесть.

Тетрахлорид ванадия VCl_4 при комнатной температуре — это маслянистая коричнево-красная жидкость, кипящая при 153°C и затвердевающая при $-20,5^\circ\text{C}$. Твердый тетрахлорид имеет типичную молекулярную решетку. В газообразном состоянии тетрахлорид мономерен, его молекулы имеют тетраэдрическую форму. В присутствии воды идет мгновенный гидролиз с образованием дихлороксыванадия(IV) или хлорида ванадила



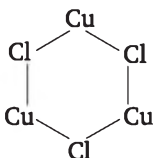
Таким образом, на примере хлоридов ванадия мы видим переход от тугоплавкого малогидролизующегося дихлорида с координационным числом шесть к жидкому мгновенно гидролизующемуся тетрахлориду с координационным числом четыре. Уменьшение координационного числа при повышении степени окисления металла связано, в первую очередь, с понижением радиуса иона при повышении его заряда, а также с понижением энергии стабилизации полем лигандов в тех случаях, когда электроны удаляются с t_{2g} -подуровня (см. параграф 30.5).

Отметим, что атом переходного металла в определенном состоянии окисления стремится иметь наиболее выгодное (энергетически) координационное число не только в кристаллической структуре твердого тела, но и в газе и в жидкости (растворе). Мы уже видели, что тетрахлорид ванадия состоит из тетраэдрических молекул как в твердом виде, так и в виде жидкости и газа. С другой стороны, скажем, атом железа, имеющий в твердом трихлориде FeCl_3 координационное число шесть (он находится в октаэдрической полости в гексагональной плотной упаковке) при сублимации уже не может сохранить его, но стремится все же к координационному насыщению. Поэтому трихлорид железа в паре (при не слишком высоких температурах) димеризуется, образуя молекулы



в которых атом железа имеет координационное число четыре и почти правильное тетраэдрическое окружение из атомов хлора. Мостиковые атомы хлора образуют по две одинаковые связи посредством одного неспаренного электрона и одной неподеленной пары, которую акцептирует атом железа.

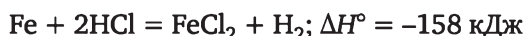
Другой пример — монохлорид меди с тетраэдрическим окружением меди в твердом состоянии, который при переходе в газовую фазу образует циклический пример



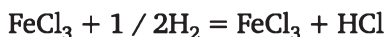
по форме напоминающий молекулу бензола.

В водных растворах координационное насыщение достигается либо дополнительным присоединением молекул воды с образованием аквакомплексов (например, $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и др.); продуктов их гидролиза ($[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^+$, $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$, $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ и др.) или, в присутствии избытка анионов, ацидокомплексов ($[\text{TiF}_6]^{2-}$, $[\text{VF}_6]^-$, $[\text{MnCl}_6]^{2-}$ и др.).

Что касается получения галогенидов переходных элементов первого ряда, то здесь, как и в случае оксидов, с успехом используются те же основные методы, что и для получения оксидов, а именно — прямой синтез из простых веществ и разложение высших форм. Прямым действием галогена на металл можно получить многие галогениды, например, FeCl_3 , FeBr_3 и FeI_2 . Дихлорид железа можно получить реакцией



или весьма термодинамически выгодным восстановлением трихлорида железа водородом



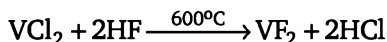
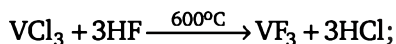
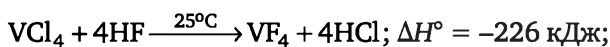
которое идет с повышением энтропии и понижением энтальпии системы. Подобным приемом также часто пользуются и для получения других низших галогенидов.

Энергии связи переходного металла с галогеном убывают от фтора к иоду, соответственно энтальпии образования галогенидов становятся менее экзотермичными в том же порядке, как очевидно из приведенных ниже значений $\Delta H_{f, 298}^\circ$ (кДж/моль):

	F	Cl	Br	I
TiГал_4	-1650	-804	-619	-387
CrГал_3	-1159	-570	-400	-205
MnГал_2	-847	-481	-386	-266
FeГал_2	-661	-342	-251	-116

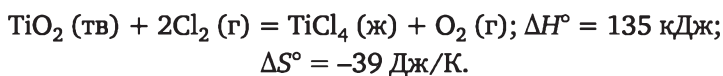
Благодаря такой последовательности можно легко заместить тяжелый галоген более легким, но для синтезов, вероятно, важнее большая разница между энтальпиями образования фторидов и остальных галогенидов. Это позволяет, не пользуясь таким агрессивным и трудным

в работе реагентом, как свободный фтор, получать фториды, действуя на другие галогениды фтороводородом, например,

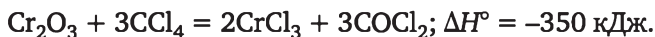
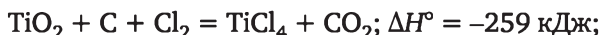


Разница в энтальпиях образования HF (–271 кДж/моль) и HCl (–92 кДж/моль) настолько меньше разницы в энтальпиях образования фторидов и хлоридов переходных металлов (и тем более других галогенидов), что все такие реакции экзотермичны.

Галогениды можно также получать из соответствующих оксидов, но реакции прямого замещения (кроме фторирования) термодинамически невыгодны, например для предполагаемой реакции



Для того чтобы сделать реакцию термодинамически выгодной, необходимо связывать образующийся кислород, вводя в систему восстановитель, не окисляющийся хлором, или CCl_4 , например,



В целом можно заключить, что галогениды переходных элементов первого ряда представляют обширный класс соединений, физические и химические свойства которых изменяются в широком интервале в зависимости от природы и степени окисления металла и от природы галогена. Степень окисления металла резко влияет на природу связи металл — галоген: низшие, более ионные, соединения тугоплавки, нелетучи, относительно слабо гидролизуются и проявляют восстановительные свойства.

Высшие — наиболее ковалентные соединения — образуют легкоплавкие молекулярные кристаллические решетки или представляют собой жидкости; они, как правило, летучи и обладают окислительными свойствами, энергично гидролизуются. При нагревании высшие галогениды последовательно отщепляют галоген, превращаясь в низшие и, в конце концов, в металл. Подобные процессы используют для очистки металлов. Лучше всего для этого подходят иодиды, поскольку они наименее термически стойки. В ряде случаев процессы термического разложения осложнены диспропорционированием промежуточных форм.

31.7. Химия водных растворов

Все переходные металлы первого ряда с большим или меньшим трудом можно растворить в кислотах и получить в результате кислый водный раствор соли. Какие конкретно частицы будут присутствовать в таком растворе? Что будет происходить с ними в зависимости от изменения pH раствора? Каковы их окислительно-восстановительные свойства? Существуют ли у них какие-то специфические химические свойства? Какие соединения можно выделить из раствора? На все эти вопросы мы попытаемся ответить в данном разделе, а в некоторых счастливых случаях попробуем ответить и на вопрос — почему.

Начнем по порядку — со скандия. Металл легко растворяется в разбавленных кислотах, образуя катион Sc^{3+} (водн.). Для наших целей лучше брать кислоту, анионы которой не склонны входить в состав комплексных соединений в качестве лигандов, а именно: HClO_4 , HPF_6 , HBF_4 . В таких средах Sc^{3+} (водн.), так же как и остальные катионы переходных элементов первого ряда с зарядом от +1 до +3, при достаточно низких значениях pH, когда гидролиз еще незаметен, представляет собой лабильные аквакомплексы с внутренней сферой $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6^{n+}$ октаэдрического строения, окруженные диффузной оболочкой из молекулы воды. Число молекул воды во внешней сфере аквакомплексов зависит от их концентрации, а также от присутствия других ионов. Образование аквакомплексированного иона Sc^{3+} (вода) из свободного иона Sc^{3+} (г) энергетически очень выгодно ($\Delta H_{\text{гидр}}^\circ \approx -5300$ кДж/моль), поскольку при высоком заряде ион Sc^{3+} невелик ($r_{\text{ион}} = 0,083$ нм).

По величине отношения заряда к радиусу ион Sc^{3+} занимает промежуточное положение между Mg^{2+} и Al^{3+} , поэтому можно ожидать, что он будет проявлять склонность к гидролизу, правда в меньшей степени, чем алюминий. Гидролиз ионов скандия довольно сложен, он сопровождается образованием полимеров с двойными гидроксидными мостиками между ионами скандия.

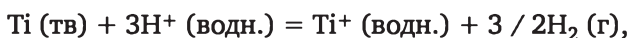
И наконец, в щелочной среде осаждается гидратированный оксид $\text{Sc}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. При упаривании сильнощелочных растворов ($C_{\text{NaOH}} \geq 8$ моль/л) кристаллизуется соль $\text{Na}_3[\text{Sc}(\text{OH})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При меньшей щелочности анион $[\text{Sc}(\text{OH})_6]^{3-}$ гидролизует, последовательно присоединяя протоны и переходя, в конце концов, в гидратированный оксид. Гидроксид скандия определенного состава $\text{Sc}(\text{OH})_3$, как и большинство гидроксидов переходных элементов первого ряда, по-видимому, не существует.

Таким образом, оксид скандия имеет выраженный основной характер, но он все же слабо амфотерен, т. е. действительно скандий занимает промежуточное положение между магнием и алюминием.

Схема восстановительных потенциалов скандия в кислой (pH = 0) и щелочной (pH = 14) средах приведена вместе с аналогичными схемами для остальных переходных элементов первого ряда в приложе-

нии 1. Схема для скандия очень проста. Она включает кроме металла лишь одну степень окисления — Sc(III), представленную в кислой среде гидратированным ионом Sc^{3+} (водн.) и в щелочной — твердым гидратированным оксидом $\text{Sc}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Более низкие степени окисления не обнаружены, они термодинамически совершенно невыгодны. Сами значения восстановительных потенциалов очень малы, это означает, что восстановить скандий до металла из водного раствора практически невозможно из-за восстановления воды до водорода, протекающего при значительно более высоких потенциалах (даже с учетом перенапряжения выделения водорода). В то же время металлический скандий с точки зрения термодинамики должен легко растворяться в кислотах и даже окисляться водой до Sc(III), но этот процесс не идет глубже поверхности металла, на которой образуется защитный слой нерастворимых продуктов окисления.

Обратимся теперь к титану. Судя по низким значениям потенциалов окисления титана, он должен легко растворяться в кислотах. Однако при обычных температурах металлический титан инертен, он растворяется в горячей соляной кислоте, переходя сразу в Ti(III), минуя состояние Ti(II), так как сравнительно медленно образующийся Ti^{2+} (водн.) очень быстро окисляется водородными ионами до Ti(III) не только в кислой среде, но и в воде. Было бы неточно записать этот процесс в виде

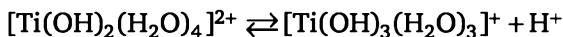


так как на самом деле Ti(III) в солянокислой среде образует комплексы типа $[\text{TiCl}_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{3-n}$, состав которых заметно зависит от концентрации хлоридных и водородных ионов.

Ti^{3+} (водн.) — гидратированный аквакомплекс титана (III) фиолетового цвета — устойчив в кислых растворах. Радиус иона Ti^{3+} немного меньше, чем Sc^{3+} . Соответственно Ti^{3+} (водн.) несколько более склонен к гидролизу, чем Sc^{3+} (водн.), однако гидратированный оксид $\text{Ti}_2\text{O}_3 \times n\text{H}_2\text{O}$, который осаждается из растворов солей Ti(III) при добавлении оснований, не проявляет амфотерных свойств.

Ион Ti^{3+} (водн.) является мягким восстановителем, он окисляется кислородом воздуха, и поэтому растворы солей титана(III) хранят в инертной атмосфере.

Ti(IV) обладает настолько сильным электростатическим полем, что не способен существовать в виде негидролизованного аквакатиона, в разбавленной хлорной кислоте основные формы титана(IV) — это гидроксокомплексы $[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ и $[\text{Ti}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$, которые можно рассматривать как продукты гидролиза $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$:



При увеличении pH идет дальнейший гидролиз, сопровождающийся полимеризацией, в результате чего осаждается гидратированный оксид $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Он обладает амфотерными свойствами — одна из его форм, образующаяся на холоду (так называемая а-титановая кислота) растворяется в концентрированных щелочах.

Существуют многочисленные соли Ti(IV) , в которых он входит в состав так называемого титанила — оксокатиона TiO^{2+} , например сульфат титанила $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — цепочечный полимер, в котором каждый атом титана связан с двумя мостиковыми титанильными атомами кислорода. Кислородные атомы сульфато-групп и воды занимают еще четыре координационные места у атомов титана, создавая вокруг них несколько искаженное октаэдрическое окружение.

Из схемы потенциалов (приложение I) видно, что ни в кислой, ни в щелочной среде Ti(IV) не обладает окислительными свойствами, хотя это — высшая степень окисления титана, равная номеру группы.

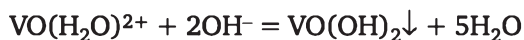
«Водная» химия ванадия во многом схожа с химией титана, но, конечно, имеет свои особенности. Металлический ванадий, подобно титану, довольно инертен, он растворяется лишь в кислотах-окислителях — азотной, концентрированной серной и в царской водке, например,



При растворении ванадий окисляется сразу до V(IV) , состояния V(II) и V(III) «проскакиваются», так как соответствующие аквакатионы являются восстановителями по отношению к кислотам-окислителям (см. приложение I). V^{2+} (водн) разлагает воду с выделением водорода, а V^{3+} (водн) окисляется кислородом воздуха. Ванадий(IV) в кислых водных растворах и в многочисленных твердых соединениях образует весьма устойчивую группировку оксованадия(IV) или ванадила VO^{2+} .

В твердом сульфате ванадила $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, который можно выделить из раствора ванадия в концентрированной серной кислоте, атом ванадия находится в центре искаженного октаэдра из атомов кислорода, причем самая короткая связь V—O реализуется в оксованадиевой группировке. Благодаря высокому заряду иона ванадия и его высокой электроотрицательности электронная плотность неподеленных пар иона O^{2-} частично перетягивается на d_π -орбитали иона V^{4+} , т. е. возникает кратная координационная π -связь, в которой ион ванадия выступает в качестве акцептора, а ион кислорода — в качестве донора двух электронных пар (рис. 31.5).

Ванадильная группировка VO^{2+} сохраняется и при подщелачивании кислых растворов, содержащих аквакомплексы $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$. При достаточной концентрации щелочи из раствора в осадок выпадает желтый гидроксид ванадила:



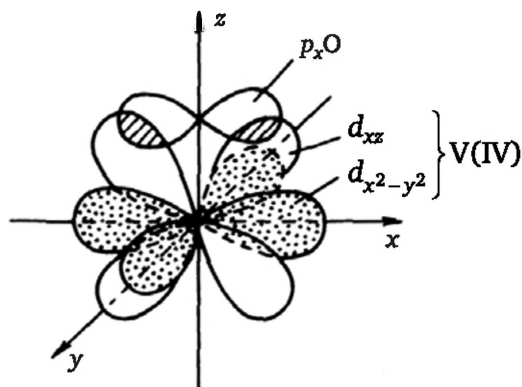


Рис. 31.4. π_d - p -связь V(IV)—O в ионе VO_2^{2+} :

показана только составляющая связи в плоскости xz , такая же связь реализуется в плоскости yz . Несвязывающий $d_{x^2-y^2}$ -электрон (обозначен точками) несколько затрудняет образование связей в плоскости xy

В концентрированных щелочах образуется ион ванадата (IV) VO_4^{3-} , из щелочных растворов могут быть выделены соли — ванадаты (IV) различного состава: $\text{M}_2^{\text{I}}\text{V}_4\text{O}_9 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{M}^{\text{II}}\text{VO}_3$ и другие. Таким образом, в водных растворах V(IV) проявляет амфотерные свойства, образуя в зависимости от среды как катионы, так и анионы. Напомним, что оксид VO_2 реагирует и с кислотами, и с основаниями (табл. 31.4).

Термодинамически устойчивые соединения VO_2^{2+} окисляются трудно (см. приложение I), в кислой среде при этом образуется сложная смесь акватированных ионов диоксованадия VO_2 и продуктов их гидролиза, содержащих от одной до трех гидроксогрупп, а также полимерные формы, главными из которых являются десятиядерные ионы. Выделенные из таких растворов ванадаты(V) имеют весьма различный состав, в частности получены соли $\text{Ca}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{Zn}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, в структуре которых десять октаэдров VO_6 соединены между собой.

Группировка диоксованадия(V) VO_2^+ , подобно группировке VO_2^{2+} , сохраняется во многих комплексах ванадия (V), например $[\text{VO}_2\text{Cl}_4]^{3-}$, $[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{3-}$. Во всех случаях она имеет *цис*-строение. Как видно на рис. 31.6, ион V^{5+} с d^0 -электронной конфигурацией поставляет на образование π -донорно-акцепторных связей с двумя ионами кислорода все три d_π -орбитали: d_{yz} — для акцептирования p_π -электронов от одного иона кислорода (расположенного на оси y), d_{xz} — от другого (на оси x) и d_{xy} — для акцептирования p_π -электронов сразу от обоих ионов кислорода. В случае же *транс*-расположения ионов кислорода возможно использование лишь двух d_π -орбиталей.

По мере подщелачивания кислых растворов ванадия(V) гидролиз и полимеризация усиливаются, выше $\text{pH} = 6,8$ из раствора выпадает осадок $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Лишь в сильнощелочных растворах ($\text{pH} \geq 13$) преимущественной формой существования V(V) является тетраэдрический ион ванадата VO_4^{3-} .

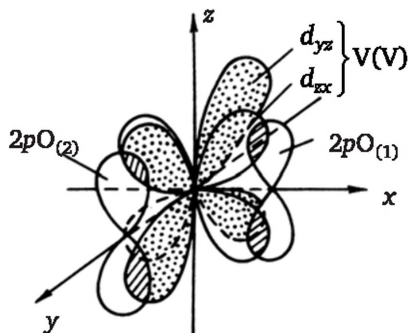


Рис. 31.5. π -связи V(V)—O в ионе VO_2^+ :

показаны составляющие π -связей ванадия в вертикальных плоскостях xz с атомом $\text{O}_{(1)}$ и yz — с атомом $\text{O}_{(2)}$. Кроме этого, в плоскости xy возможно образование π -связей с участием d_{xy} -орбиталей ванадия и p_π -электронных пар обоих атомов кислорода

В целом химия ванадия (V) в растворах позволяет считать V_2O_5 преимущественно кислотным оксидом, и все его производные проявляют довольно сильные окислительные свойства.

Следующий металл — хром — легко растворяется в обычных кислотах (разбавленных соляной, серной и других), но пассивируется окисляющими кислотами типа азотной и царской водкой. При растворении металлический хром обычно окисляется до состояния Cr(III).

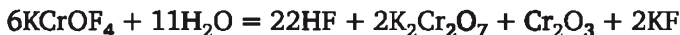
Промежуточный продукт $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ обладает очень сильными восстановительными свойствами и поэтому окисляется до $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ не только кислородом воздуха, но и водородными ионами, однако растворы солей хрома (III) можно получить, если без доступа воздуха в достаточно разбавленных кислотах растворять очень чистый хром, полученный электролитическим путем. Протекание реакции



зависит от природы присутствующих в растворе примесей.

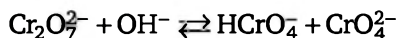
Ионы $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ легко гидролизуются (радиус свободного иона Cr^{3+} равен радиусу иона Ti^{4+}) с образованием ионов $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$, которые проявляют склонность к димеризации. При дальнейшем увеличении pH идет более глубокий гидролиз и полимеризация, в итоге образуется амфотерный гидратированный оксид $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Его раствор в концентрированных щелочах содержит ионы $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_5]^{2-}$ и $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$. Кристаллические хромиты имеют состав $\text{MCr}(\text{OH})_4$ и $\text{M}_2\text{Cr}(\text{OH})_5$, M = K, Na.

Соединения Cr(IV) и Cr(V) в водных растворах неустойчивы. Например, пентафторид хрома CrF_5 и оксофторхроматы(V) KCrOF_4 и AgCrOF_4 в присутствии воды гидролизуются и диспропорционируют:

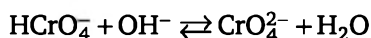


(это приближенное уравнение реакции), в зависимости от количества воды и других условий могут образовываться и другие формы Cr(VI) и Cr(III).

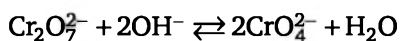
Соединения хрома(VI) характеризуются сильными окислительными свойствами, получить их в кислом растворе из соединений Cr(III) можно только с помощью таких сильных окислителей, как перманганат-ион. В кислой среде устойчив димерный ион дихромата $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, в котором атом хрома имеет почти правильное тетраэдрическое окружение из атомов кислорода, один из которых выступает в роли мостика. При подщелачивании раствора идет расщепление димера



и нейтрализация HCrO_4^-

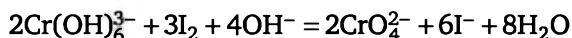


или в сумме:



Таким образом, в щелочной среде устойчив ион CrO_4^{2-} , кислой — $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, в слабокислой заметно присутствие ионов HCrO_4^- .

Посмотрите на схему потенциалов хрома (приложение I) и убедитесь, что дихромат-ион в кислой среде представляет собой сильный окислитель, а хромат-ион в щелочной практически не проявляет окислительных свойств. Например, в щелочном растворе Cr(III) может быть окислен до Cr(VI) бромом или даже иодом:



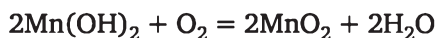
У следующего элемента — марганца — наблюдается наибольший набор окислительных состояний. «Водная» химия марганца принципиально похожа на химию предшествующих членов ряда: с повышением степени окисления наблюдается переход от катионов, обладающих восстановительными свойствами, к анионам-окислителям, переход от октаэдрического окружения к тетраэдрическому.

Металлический марганец легко растворяется в разбавленных кислотах:



Бледно-розовые (практически бесцветные) растворы Mn^{2+} (водн) или $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ устойчивы к окислению (см. приложение I), при подщелачивании из них выпадает осадок гидроксида $\text{Mn}(\text{OH})_2$, обладающего слабыми амфотерными свойствами. В сильнощелочной среде он переходит в гидроксокомплекс $[\text{Mn}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^-$.

Гидроксид марганца легко окисляется — белый осадок на воздухе темнеет из-за образования темно-бурого диоксида:



Mn(III) термодинамически неустойчив в водных растворах; как видно из схемы потенциалов, он диспропорционирует как в кислой, так и в щелочной среде:



Диоксид марганца — устойчивое малорастворимое вещество темно-бурого цвета, обладающее амфотерными свойствами. Мы уже встречались с ним в параграфе 31.5, поэтому лишь отметим, что в лабораторной практике он часто используется как сильный окислитель, в частности для получения хлора:

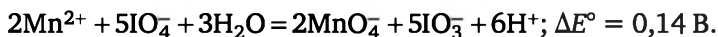


Состояние Mn(VI) в химии марганца представлено тетраэдрическим ионом манганата MnO_4^{2-} зеленого цвета. В водных растворах при $\text{pH} \leq 14$ он неустойчив из-за диспропорционирования:



Однако в очень сильнощелочной среде ($\text{pH} > 14$) положение этого равновесия сдвигается влево, и манганат(VI) может существовать в растворе.

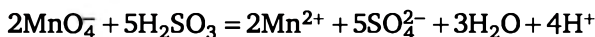
И наконец, широко известный как сильный и удобный для лабораторных целей окислитель — перманганат-ион MnO_4^- — представляет форму существования в растворах марганца в высшей степени окисления — Mn(VII). Это — анион сильной марганцевой кислоты HMnO_4 , имеющий определенное сходство с хлорной кислотой. Окислить низшие соединения марганца до перманганата можно только самыми сильными окислителями типа PbO_2 , NaBiO_3 , KIO_4 , например,



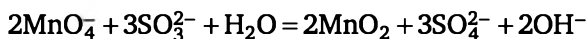
Водные растворы перманганата термодинамически неустойчивы, так как MnO_4^- окисляет воду:



Реакция ускоряется на свету, поэтому растворы перманганата хранят в темной посуде. В кислой среде перманганат обычно восстанавливается до Mn^{2+} , например,

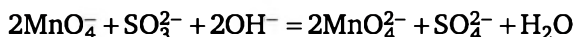


В нейтральной и щелочной средах даже при избытке восстановителя реакция идет только до MnO_2 :

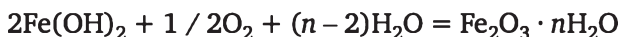


В щелочном растворе при этом исходная малиновая окраска меняется сначала на зеленую, присущую манганату(VI), а потом выпадает темно-бурый осадок диоксида марганца. С точки зрения термодинамики избыток такого восстановителя, как ион сульфита в щелочной среде ($E_{\text{щ}}^\circ = -0,93 \text{ В}$), способен восстановить перманганат до $\text{Mn}(\text{OH})_2$, однако это не происходит из-за присутствия кислорода воздуха, который, как отмечено выше, окисляет гидроксид марганца (II) до диоксида.

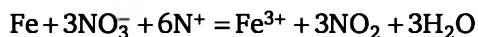
В очень сильнощелочных средах ($\text{pH} > 14$) при недостатке восстановителя перманганат восстанавливается до манганата:



После марганца число состояний окисления у переходных элементов первого ряда резко снижается. Железо в кислой среде может быть окислено только до состояния $\text{Fe}(\text{III})$, а в щелочной — до $\text{Fe}(\text{VI})$. Способность металлического железа окисляться во влажном воздухе всем хорошо известна. Железо легко растворяется в разбавленных кислотах, образуя катионы $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ бледно-зеленого цвета, которые далее медленно окисляются кислородом воздуха. Увеличение концентрации водородных ионов замедляет эту реакцию. При подщелачивании же из раствора осаждается почти бесцветный гидроксид $\text{Fe}(\text{OH})_2$, который темнеет на глазах из-за окисления кислородом воздуха:



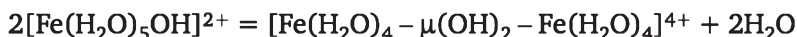
В кислой среде железо окисляется до Fe^{3+} (водн) под действием окислителей средней силы. Например, при действии на железо разбавленной азотной кислоты (в концентрированной азотной кислоте и других сильных окислителях оно пассивируется) идет процесс



Радиус иона Fe^{3+} составляет 0,064 нм (как у Ti^{4+}), поэтому акваион $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ сильно склонен к гидролизу. При этом идут процессы последовательного отщепления протонов



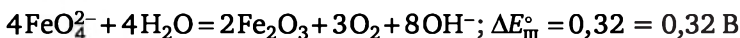
(здесь $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ выступает как кислота с $K_a = 10^{-3}$) и полимеризации, например,



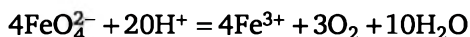
При увеличении pH образуются более сложные многоядерные полимеры и далее осаждается красно-коричневый студенистый гидратированный оксид $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Из осадка можно выделить, в частности, гидроксид-оксид $\text{FeO}(\text{OH})$.

Fe_2O_3 обладает амфотерными свойствами, его гидраты $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ растворяются не только в кислотах, но и в щелочах, образуя в основном анион $[\text{Fe}(\text{OH})_6]^{3-}$. Из щелочных растворов можно получить твердые соли — ферраты(III) состава M^IFeO_2 и $\text{M}_3^{\text{II}}[\text{Fe}(\text{OH})_6]_2$.

Железо(III) в кислой среде представляет собой окислитель, способный количественно окислить I^- до I_2 . Сам акваион $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ далее нельзя окислить в кислом растворе, но в щелочной среде $\text{Fe}(\text{III})$ не обладает окислительными свойствами и может быть само окислено до феррат-ионов FeO_4^{2-} под действием таких окислителей, как Cl_2 , или электролитически. Тетраэдрические ионы FeO_4^{2-} довольно устойчивы в сильнощелочной среде; благодаря перенапряжению выделения кислорода реакция



практически не идет. В нейтральной и кислой средах феррат-ион быстро окисляет воду с выделением кислорода:



Твердые ферраты(VI) могут быть выделены из щелочных растворов.

Кобальт более стоек к действию кислот, чем марганец и железо, он медленно растворяется в разбавленных соляной и серной кислотах и несколько быстрее в разбавленной азотной, образуя акваионы $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Из таких растворов при кристаллизации обычно выделяются гидраты солей кобальта(II), например $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — фактически $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2$, в которых ион Co^{2+} с электронной конфигурацией $d^7 = t_{2g}^5 e_g^2$ имеет искаженное октаэдрическое окружение. Малорастворимый гидроксид $\text{Co}(\text{OH})_2$ может существовать в двух формах — менее термодинамически устойчивой голубой, которая осаждается из растворов солей кобальта(II) при добавлении к ним щелочи при 0°C , и более устойчивой — розовой. $\text{Co}(\text{OH})_2$ амфотерен, он растворяется в концентрированных щелочах, образуя ионы $[\text{Co}(\text{OH})_4]^{2-}$.

Окислить ион $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ в кислом водном растворе невозможно, так как потенциал $E_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}}^\circ$ очень высок, он составляет +1,82 В, и легче, чем Co^{2+} , будет окисляться вода. Однако в комплексообразующих средах потенциал $\text{Co}(\text{III}) / \text{Co}(\text{II})$ существенно ниже (см. параграф 31.8).

Гидратированный оксид $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ осаждается щелочами из растворов солей $\text{Co}(\text{II})$, мягким окислением $\text{Co}(\text{OH})_2$ можно получить черный гидроксид-оксид $\text{CoO}(\text{OH})$. Оксид $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ не обладает сильными окислительными свойствами и может существовать в равновесии со щелочными водными растворами. При действии на него

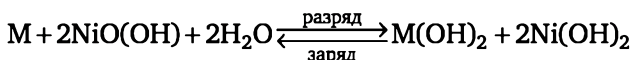
сильных окислителей в щелочном растворе, по-видимому, образуется диоксид CoO_2 или его раствор в Co_2O_3 .

Следующий в ряду металл — никель — имеет еще более скромную «водную» химию: она сопряжена лишь с одним состоянием окисления Ni(II) , устойчивым в водных средах. Металл легко растворяется в разбавленных кислотах, переходя в аквакатион $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. В концентрированной азотной кислоте никель пассивируется; в компактном виде (не в порошке) он также устойчив при комнатной температуре к действию воздуха и воды, поэтому никелирование наряду с хромированием широко используется для защиты железных и стальных изделий от коррозии.

При подщелачивании растворов, содержащих Ni^{2+} (водн.), осаждается гидроксид Ni(OH)_2 в виде зеленого студенистого осадка, легко-растворимого в кислотах и водном аммиаке (с образованием амминокомплексов), но практически нерастворимого в избытке щелочи. Дальнейшее окисление никеля возможно лишь в щелочном растворе (см. приложение I) при заметном перенапряжении выделения кислорода. При этом образуется смесь гидратированных оксидов Ni(III) и Ni(IV) . При очень высоких концентрациях щелочи, вероятно, может быть получен оксид Ni_2O_3 , но в чистом виде он не выделен. При действии щелочи на раствор $\text{Ni(NO}_3)_2$ в присутствии брома можно получить гидроксид-оксид NiO(OH) в виде черного порошка:



Это соединение используется в щелочных аккумуляторах — железоникелевом, изобретенном Эдисоном, и кадмий-никелевом. Основные процессы, протекающие в щелочных аккумуляторах, описываются уравнением



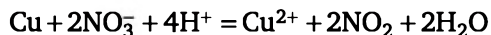
При дальнейшем обезвоживании NiO(OH) разлагается:



Медь заметно отличается от предшествующих переходных элементов первого ряда склонностью к образованию соединений Cu(I) . В кислых водных растворах, однако, ион Cu^+ (водн.) неустойчив по отношению к диспропорционированию:



Металлическая медь растворяется в кислотах-окислителях азотной и серной, образуя акваион $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, например,



Медь(1) в кислом растворе может быть стабилизирована за счет комплексообразования (см. параграф 31.8), так же устойчивы в равновесии с водными растворами некоторые труднорастворимые соли Cu(I) и в щелочной среде — нерастворимый оксид Cu_2O .

В кислой некомплексообразующей среде ионы Cu^{2+} (водн) представляют единственную термодинамически устойчивую растворимую форму меди. Растворы солей меди(II) окрашены в характерный голубой или зеленый цвет.

Среди них, вероятно, наиболее известен сульфат, который обычно служит исходным препаратом для получения остальных соединений меди. Из водного раствора он кристаллизуется в виде голубого пентагидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, известного как «медный купорос». Он применяется для борьбы с вредителями в сельском хозяйстве, для изготовления минеральных красок.

В щелочной среде из растворов солей меди(II) могут быть осаждены основные соли, голубой гидроксид Cu(OH)_2 получают, прибавляя аммиак к холодному раствору сульфата меди (II). Гидроксид меди нерастворим в воде и разбавленных щелочах. В концентрированных растворах щелочей он слегка растворяется.

Cu(OH)_2 может быть окислен до растворимых соединений меди(III) (по-видимому, в основном купрат(III)-иона CuO_2^-) действием гипохлорита в щелочном растворе. При подкислении растворы купратов(III) быстро разлагаются с выделением кислорода.

Последний элемент первой вставной декады — цинк — по существу не принадлежит к *d*-элементам, так как его единственное устойчивое состояние окисления +2, и ион Zn^{2+} имеет замкнутую $3d^{10}$ -оболочку. Это обстоятельство предопределяет и довольно простую «водную» химию цинка. Металлический цинк легко растворяется в обычных кислотах с выделением водорода, что иногда используют для лабораторного получения водорода:

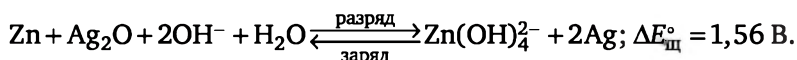


Цинк также растворяется и в щелочах:



Гидроксид цинка Zn(OH)_2 легко растворяется в избытке щелочи.

Благодаря низким значениям потенциалов окисления цинк применяется в целом ряде химических источников тока — гальванических элементах (см. параграф 18.6) и серебряно-цинковых аккумуляторах, действие которых основано на реакции



Итак, мы рассмотрели кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства важнейших форм, образуемых при растворении

переходных металлов первого ряда в кислотах и при их дальнейшем окислении. Как правило, при растворении металлы переходят в состояние окисления $M(II)$, а именно — в гидратированные аквакатионы $[M(H_2O)_6]^{2+}$ (водн.).

Исключение составляет скандий, который сразу переходит в $Sc(III)$. У титана, ванадия и хрома аквакатионы $[M(H_2O)_6]^{2+}$, хотя и существуют, но обычно также «проскакиваются» при растворении металла (особенно на воздухе), и при этом сразу образуются гидратированные аквакатионы $[M(H_2O)_6]^{3+}$ (водн.).

Аквакатионы, образуемые $M(II)$ и $M(III)$, легко гидролизуются, склонность к гидролизу возрастает с увеличением заряда и уменьшением радиуса иона. Гидролиз начинается с отщепления протона одной из внутрисферных молекул воды, затем отщепляется еще один — в случае $M(II)$ — или два — в случае $M(III)$ — протона и параллельно развивается полимеризация. Далее осаждается малорастворимый гидроксид $M(OH)_2$ или гидратированный оксид $M_2O_3 \cdot nH_2O$. Гидроксиды $M(OH)_2$, как правило, не обладают амфотерными свойствами. Лишь $Zn(OH)_2$ легко растворяется в щелочах. Большинство гидратированных оксидов $M_2O_3 \cdot nH_2O$, а также $MO_2 \cdot nH_2O$ ($M = Ti, V, Mn$) амфотерны. Оксиды, в которых степень окисления металла превышает +4, обладают кислотными свойствами и дают в растворах анионные формы.

Что касается окислительно-восстановительных свойств, то низшие формы — производные $M(II)$ первой половины ряда — до марганца, а также $Fe(II)$ и $Cu(I)$ представляют собой восстановители. Высшее состояние окисления и окислительные свойства соответствующих соединений растут от начала ряда до марганца включительно. Далее высшее состояние окисления падает, но зато его носители — производные $Fe(VI)$, $Co(IV)$, $Ni(IV)$ и $Cu(III)$ — представляют собой чрезвычайно сильные окислители.

31.8. Комплексные соединения

Переходные элементы первого ряда образуют множество комплексных соединений с лигандами различных типов (чистыми σ -донорами, σ - и π -донорами, σ -донорами и π -акцепторами). Знакомясь в предыдущем параграфе с аква- и гидроксокомплексами, мы практически уже столкнулись с химией комплексных соединений переходных металлов первого ряда, однако не пытались рассматривать ее с точки зрения электронного строения центральных ионов. Нам известно (см. гл. 30), что возможность комплексообразования с лигандами того или иного типа, устойчивость и реакционная способность комплексов, их физические свойства сложным образом зависят от природы и состояния окисления металла, однако среди многих характеристик центрального иона число его d -электронов (d^n -электронная конфигурация) оказывается одной из важнейших, причем соответствующие зависимости можно

довольно легко проследить. Поэтому в данном параграфе мы кратко рассмотрим свойства комплексных соединений переходных элементов первого ряда в различных состояниях окисления в зависимости от числа *d*-электронов. При этом будем руководствоваться следующими простыми соображениями.

1. Центральным ион комплексного соединения (атом переходного элемента в соответствующем состоянии окисления) стремится иметь определенный эффективный заряд или определенную суммарную электронную плотность, определяемую зарядом его ядра, размером электронного остова, числом и типом валентных электронов.

2. Традиционное понятие степени окисления или состояния окисления металла сложилось применительно к координационным соединениям с лигандами наиболее распространенного типа — σ -донорами.

3. Окислительно-восстановительные свойства аквакатионов могут служить показателем того, насколько то или иное состояние окисления данного элемента следует считать для него характерным, отвечающим оптимальному эффективному заряду. Например, Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} не проявляют сильных окислительных или восстановительных свойств в кислых средах. Соответственно, эти же ионы образуют устойчивые по отношению к окислению и восстановлению комплексы с большинством лигандов преимущественно σ -донорного типа, например $[\text{CrCl}_6]^{3-}$ или $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.

4. Низкие состояния окисления центральных атомов стабилизируются лигандами π -акцепторного типа: CO, RCN, N_2 , NO, Dipy, Phen, PR_3 и др., например $\text{V}(\text{CO})_6$, $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$, $\text{Co}(\text{H})(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_3$.

Стабилизация осуществляется за счет перемещения на лиганды избыточной электронной плотности с центрального атома, который при этом получает некоторый положительный эффективный заряд, стремящийся к оптимальному. Так, в приведенных примерах комплексов $\text{V}(-1)$, $\text{Cr}(0)$, $\text{Mn}(+1)$ и $\text{Co}(+1)$ на атомах переходного металла, судя по данным ряда спектральных методов и расчетов МО ЛКАО, сосредоточен небольшой положительный заряд.

5. Высокие состояния окисления переходного элемента стабилизируются лигандами π -донорного типа, в первую очередь O^{2-} , например MnO_4^- , CrO_4^{2-} .

6. Энергия стабилизации полем лигандов может дополнительно стабилизировать комплексы с определенными электронными конфигурациями, причем эта дополнительная стабилизация может быть связана как с повышенной термодинамической устойчивостью, так и с повышенной инертностью (посмотрите об этом в параграфах 30.5 и 30.7). Например, особо многочисленны комплексы $\text{Cr}(\text{III})$ с конфигурацией d^3 и $\text{Fe}(\text{II})$ и $\text{Co}(\text{III})$ с конфигурацией d^6 .

В табл. 31.6 показаны важнейшие степени окисления переходных элементов первого ряда, проявляемые ими в комплексных соединениях.

Рассмотрим последовательно в порядке увеличения числа d -электронов центрального атома наиболее характерные комплексы, образуемые переходными элементами первого ряда.

Конфигурацию d^0 имеют элементы от скандия до марганца в высших состояниях окисления, которым отвечают жесткие высокозарядные ионы малого размера. Комплексные соединения для них малохарактерны. Кроме рассмотренных в предыдущем разделе аква-, гидроксо- и оксосоединений можно назвать октаэдрические фторидные комплексы ScF_6^{3-} , TiF_6^{2-} , VF_6^- , довольно устойчивые к гидролизу и не проявляющие сильных окислительных свойств. Оксоанионы ванадия, хрома и марганца, как отмечено выше, имеют тетраэдрическое строение.

Таблица 31.6

Основные степени окисления переходных элементов первого ряда в комплексных соединениях

d^n	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
d^0	3	4	5	6	7					
d^1		3	4	5	6					
d^2		2	3	4	5	6				
d^3			2	3	4					
d^4				2	3					
d^5			0	1	2	3	4			
d^6				0	1	2	3	4		
d^7					0		2	3		
d^8						0	1	2	3	
d^9							0	1	2	
d^{10}								0	1	2

Примечание. Жирным шрифтом выделены степени окисления, устойчивые в водных; растворах.

Комплексы с конфигурацией центрального иона d^1 (Ti^{3+} , V^{4+} , Cr^{5+} , Mn^{6+}) в основном содержат в качестве лигандов кислород и фтор, а также другие галогены. Большинство соединений имеет октаэдрическое строение, они окрашены (поглощение света в видимой области отвечает электронному переходу $t_{2g}^1 \rightarrow e_g^1$).

Титан(III) образует много соединений, лучше других изучены галогенидные комплексные ионы TiF_6^{3-} , $[\text{TiCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$, а также аддукты TiCl_3 с одной, двумя или тремя донорными молекулами, например $\text{TiCl}_3 \cdot 2\text{N}(\text{CH}_3)_3$.

Ванадий(IV) — это наиболее распространенное состояние окисления ванадия. Для него характерны комплексы ванадила — оксованадия VO^{2+} , например $[\text{VO}(\text{Dipy})_2\text{Cl}]^+$ или $[\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$.

Для Cr(V) известно лишь несколько комплексных анионов, присутствующих в твердых солях, например, CrO_4^{3-} , CrOCl_5^{2-} и CrOF_4^- , которые разлагаются при взаимодействии с водой (гидролизуются и диспропорционируют).

Mn(VI) известен лишь в виде иона MnO_4^{2-} (см. параграф 31.7).

Конфигурация d^2 интересна тем, что в изоэлектронном ряду Ti(II), V(III), Cr(IV), Mn(V), Fe(VI) наблюдается переход от сильных восстановителей типа $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, восстанавливающего воду, к сильным окислителям типа FeO_4^{2-} , ее окисляющих. Поэтому для крайних членов ряда — Ti(II), с одной стороны, и Mn(V) и Fe(VI) с другой — известно очень мало комплексов, для марганца и железа — это лишь тетраоксоанионы MnO_4^{3-} и FeO_4^{2-} . Соединения Cr(IV) также неустойчивы в водных растворах, но могут быть получены в твердом состоянии или неводных средах. Например, в растворе в BrF_3 идут реакции



Для ванадия степень окисления (III) характерна, поэтому для V(III) известно много комплексов, в основном это — октаэдрические анионы VX_6^{3-} ($\text{X} = \text{F}^-, \text{CN}^-, \text{NCS}^-, 1/2\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и т. д.), получаемые из V^{3+} (водн.) в присутствии избытка X^- , а также катионы $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ и $[\text{V}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Большой по размеру ион Cl^- дает тетраэдрический анион VCl_4^- , несмотря на некоторый проигрыш в энергии стабилизации полем лигандов: для октаэдра при конфигурации t_{2g}^2 она составила бы $4 / 5\Delta_{\text{окт}}$, а для тетраэдра при конфигурации e^2 — $6 / 5\Delta_{\text{тетр}}$ или приблизительно $6 / 5 \times \times 4 / 9 \approx 1 / 2\Delta_{\text{окт}}$ (см. параграф 30.4).

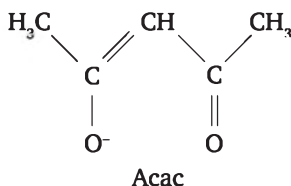
Конфигурацией d^3 обладают ионы V^{2+} , Cr^{3+} и Mn^{4+} , сильно различающиеся своими окислительно-восстановительными свойствами. Ион V^{2+} (водн.) восстанавливает воду, он практически не дает комплексов с галогенидными лигандами, но образует устойчивую соль $\text{K}_4[\text{V}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Марганец(IV), напротив, характеризуется очень сильными окислительными свойствами, для него устойчивы, и то лишь в твердом состоянии, комплексы с лигандами, такими как Cl^- и F^- , обладающими π -донорными свойствами.

Наиболее многочисленны среди d^3 -комплексов соединения Cr (III). Это объясняется двумя причинами: во-первых, степень окисления +3 наиболее характерна для хрома — окисление и восстановление Cr^{3+} (водн.) термодинамически затруднено (см. приложение I), во-вторых, конфигурация d^3 способствует высокой инертности этих комплексов (см. разд. 30.7).

Достаточно хорошо изучены октаэдрические комплексы Cr(III) с нейтральными (H_2O , NH_3 , NR_3 и др.) и ацидолигандами (F^- , Cl^- , NCS^- , CN^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CH_3COO^- и др.). Сами комплексы могут быть нейтральными, катионными или анионными.

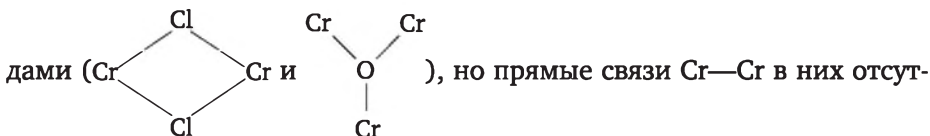
Примером интересного нейтрального комплекса может служить ацетилацетонат хрома(III), который можно рассматривать как произ-

водное ацетилацетона в енольной форме: $\text{CH}_3\text{—CO—CH=C(OH)—CH}_3$; анион



представляет собой бидентатный лиганд, координирующийся к центральному иону через два атома кислорода. Нейтральный комплекс $\text{Cr}(\text{Acac})_3$ принадлежит к так называемым внутрикомплексным соединениям, в которых полидентатные хелатообразующие лиганды насыщают внутреннюю координационную сферу и нейтрализуют заряд центрального иона. Термодинамически устойчивый и кинетически инертный красно-фиолетовый комплекс $\text{Cr}(\text{Acac})_3$ представляет собой довольно летучее твердое вещество с молекулярной кристаллической решеткой. Подобные летучие комплексы могут быть использованы для разделения и очистки переходных металлов.

Многообразие соединений хрома(III) связано также с наличием изомеров у разнолигандных комплексов, которые можно разделять и выделять в индивидуальном состоянии благодаря их инертности, и полиядерных комплексов. Полиядерные соединения, например $[\text{Cr}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ или $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$, содержат фрагменты с мостиковыми лиган-



ствуют, для этого слишком мал размер ионов $\text{Cr}(\text{III})$.

Многие соединения $\text{Cr}(\text{III})$ находят широкое практическое применение. Хорошо растворимые в воде хромокалиевые квасцы $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ применяют при крашении тканей и дублении кож. В этих процессах роль $\text{Cr}(\text{III})$ связана с его способностью образовывать комплексы с молекулами белка.

Из комплексообразователей с электронной конфигурацией d^4 заслуживают внимания $\text{Cr}(\text{II})$ и $\text{Mn}(\text{III})$. Аквакатион $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и другие одноядерные комплексы $\text{Cr}(\text{II})$ обладают сильными восстановительными свойствами. Хром(II) образует также много диамагнитных солей карбоновых кислот, представляющих собой димеры с коротким расстоянием Cr—Cr , в которых между атомами хрома существует мощная кратная связь (четверная — за счет спаривания всех четырех d -электронов каждого атома), стабилизирующая соединение в целом. Так, димерный ацетат хрома(II) легко осаждается при добавлении раствора, содержащего Cr^{2+} (водн.), к насыщенному раствору ацетата натрия и в отличие от мономерных соединений вполне устойчив на воздухе.

Устойчивых комплексов Mn(III) известно не очень много, так как он склонен к диспропорционированию. Комплексы с лигандами слабого поля могут быть стабилизированы за счет хелатного эффекта, например $\text{Mn}(\text{Acac})_3$ или $\text{K}_3[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, имеющие по четыре неспаренных электрона. Магнитный момент гексацианоманганата(III) $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ отвечает двум неспаренным электронам, т. е. случаю сильного поля, при котором энергия стабилизации полем лигандов составляет $8/5\Delta_{\text{окт}}$. Комплекс устойчив, легко получается при окислении воздухом гексацианоманганата(II) $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$.

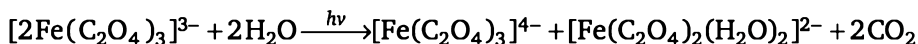
Центральные ионы с конфигурацией d^5 четко подразделяются на три категории: сильные восстановители — V(0) и Cr(I); ионы, не обладающие выраженными окислительными или восстановительными свойствами, — Mn(II) и Fe(III) и сильные окислители — Co(IV). Для первой категории известны единичные комплексы с π -акцепторными лигандами, например $\text{V}(\text{Dipy})_3$, $\text{V}(\text{CO})_6$, $\text{Cr}(\text{Dipy})_3^+$, Co(IV) стабилизирован лишь в нескольких твердых соединениях, в частности Cs_2CoF_6 и Ba_2CoO_4 . Наибольший интерес представляют многочисленные комплексы Mn(II) и особенно Fe(III).

Большинство комплексов Mn(II) — высокоспиновые, имеющие суммарный спин $5/2$ и нулевую энергию стабилизации полем лигандов. Константы устойчивости большинства ацидокомплексов малы, поэтому из их растворов выделяются кристаллогидраты, содержащие акваион $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, например $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Розовый сульфат марганца(II) служит удобным исходным препаратом для получения других его соединений, сам он применяется при окраске тканей.

К немногочисленным низкоспиновым комплексам марганца(II) принадлежат его соединения с лигандами сильного поля, например $\text{K}_4[\text{Mn}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Гексацианоманганаты в твердом виде и в растворе постепенно окисляются воздухом.

Железо(III) образует большое число комплексов. Среди них более устойчивы ацидокомплексы с лигандами, координированными через кислород, например $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$.

Под действием света в растворе триоксالاتоферрата(III) идет окислительно-восстановительный процесс



Эта реакция используется для измерения интенсивности света в приборах, называемых ферриоксалатными актинометрами.

С галогенидными анионами железо(III) образует в растворах лабильные и относительно непрочные катионные нейтральные и анионные октаэдрические комплексы состава $[\text{FeX}_{6-n}(\text{H}_2\text{O})_n]^{n-3}$, при большом избытке ионов Cl^- в концентрированной соляной кислоте образуется тетраэдрический ион $[\text{FeCl}_4]^-$.

К числу давно известных комплексных соединений железа относятся гексацианоферраты(III) и (II) — анионы $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ и их красная и желтая кровяные соли $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Низкоспиновые октаэдрические комплексы с электронной конфигурацией d^6 (t_{2g}^6) обладают максимальной энергией стабилизации поем лигандов, равной $12 / 5 \Delta_{\text{окт}}$, и отличаются повышенной инертностью, поэтому они исключительно многочисленны. В ряду $\text{Cr}(\text{O})$, $\text{Mn}(\text{I})$, $\text{Fe}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{III})$ наибольшее значение как комплексообразователи имеют два последних иона.

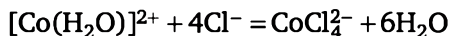
Среди комплексов железа(II) особо интересен гемоглобин — комплекс с белком крови, благодаря которому происходит усваивание и перенос молекулярного кислорода кровью животных и человека. Ключом сложного процесса обратимого взаимодействия гемоглобина с кислородом является присоединение молекулы кислорода к исходному высокоспиновому комплексу железа, в котором атом железа связан с четырьмя атомами азота, в результате чего образуется низкоспиновый октаэдрический комплекс.

Многочисленные комплексы $\text{Co}(\text{III})$ послужили Вернеру экспериментальным материалом, на основе которого была создана координационная теория и учение об изомерии комплексных соединений. Именно инертность комплексов позволила, в частности, разделить оптические изомеры этилендиаминовых и других производных кобальта(III).

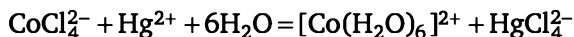
Лиганды, координированные к кобальту через азот за счет акцептирования ионом кобальта неподеленных электронных пар азота, способствуют стабилизации $\text{Co}(\text{III})$ по отношению к процессам восстановления. Напомним, что $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ легко окисляет воду ($E^\circ_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}} = 1,81 \text{ В}$), а $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, как и большинство аминокомплексов, не обладает окислительными свойствами. Потенциал пары $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} / \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ составляет лишь $0,11 \text{ В}$, а пары гексацианокм-плексов $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Co}(\text{CN})_6^{4-}$ еще ниже, он равен $-0,83 \text{ В}$.

С биологической точки зрения важен сложный комплекс $\text{Co}(\text{III})$ — витамин B_{12} , в котором центральный ион с конфигурацией d^6 находится в окружении пяти координированных к нему атомов азота, а шестое координационное место занято группой CH_3 , CN или другими.

Единственным распространенным центральным ионом с конфигурацией d^7 является Co^{2+} . Он образует довольно много комплексов преимущественно октаэдрического и тетраэдрического строения, хотя общее их число во много раз меньше, чем число комплексов $\text{Co}(\text{III})$. Возможность конкуренции между тетраэдрическими и октаэдрическими структурами объясняется малой разностью в энергиях стабилизации поем лигандов для случая слабого поля (см. параграф 30.5). Например, бледно-розовый хлорид CoCl_2 при растворении образует розовые аквакатионы $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, а при добавлении хлоридов к этому раствору он приобретает синий цвет за счет тетраэдрических тетрахлорокобальтовых анионов

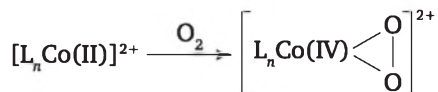


которые можно снова перевести в аквакатионы при добавлении к раствору солей цинка или ртути, дающих более прочные хлоридные комплексы:



Следствием стабилизации Co(III) азотсодержащими лигандами и низких значений потенциалов восстановления таких комплексов до соединений Co(II) является склонность последних к окислению, в частности молекулярным кислородом.

На первой стадии молекула кислорода координируется к иону кобальта(II) и происходит внутримолекулярный перенос электронов с образованием промежуточного пероксидного комплекса Co(IV)



который далее взаимодействует с еще одним комплексом Co(II), образуя биядерный пероксокомплекс Co(III)



в свою очередь способный терять кислород и восстанавливаться. Подобные процессы лежат в основе каталитического действия комплексов кобальта в реакциях окисления молекулярным кислородом, например при промышленном окислении толуола до фенола.

Среди ионов с конфигурацией d^8 , перечисленных в табл. 31.6, вновь наблюдается деление на восстановители — Fe(0), Co(I), стабилизируемые π -акцепторами, окислитель — Cu(III), стабилизируемый кислородом и фтором, и Ni(II), имеющий характерные для никеля состояния окисления и дающий многочисленные комплексы с разнообразными лигандами, которые и представляют для нас наибольший интерес. Особенность центральных ионов с конфигурацией d^8 заключается в их склонности к образованию плоских квадратных комплексов с лигандами сильного поля (см. параграф 30.5), поэтому комплексы никеля(II) могут иметь разные координационные числа и разное строение.

Октаэдрические комплексы никель образует преимущественно с лигандами слабого поля, например $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, NiEn_3^{2+} . Они имеют электронную конфигурацию $t_{2g}^6 e_g^2$ с двумя неспаренными электронами. Такие соединения термодинамически не очень устойчивы и лабильны, что в значительной степени объясняется малым радиусом иона Ni^{5+} и сильным отталкиванием между шестью лигандами.

Примером квадратного комплекса с лигандами сильного поля может служить желтый $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, который образуется при добавлении к растворам солей Ni(II) некоторого избытка цианид-ионов.

В тех случаях, когда лиганды имеют большой объем и образуют слабое поле, возникает сильное межлигандное отталкивание, которое препятствует образованию не только октаэдрического, но и квадратного комплекса. Поскольку при одинаковых длинах связей металл — лиганд расстояния между лигандами в тетраэдре больше, чем в октаэдре и квадрате, эти условия способствуют образованию тетраэдрических комплексов. Такие комплексы никель (II) образует, в частности, с галогенидами, фосфинами, арсинами, например NiCl_4^{2-} , $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$.

Из комплексов с конфигурацией центрального иона d^9 наибольший интерес представляют соединения меди(II). В стереохимическом отношении комплексы меди (II), так же как соединения Ni(II) , достаточно разнообразны. Октаэдрические комплексы образуются лишь с компактными незаряженными лигандами, например $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$ ($n = 1-4$). Ион $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ удается получить только в жидком аммиаке.

Наличие девяти d -электронов способствует стабилизации квадратных комплексов с лигандами сильного поля в меньшей степени, чем конфигурация d^8 , так как дополнительная энергия стабилизации в случае d^9 вдвое меньше. Квадратное окружение Cu(II) возникает как предельный случай тетрагонального искажения октаэдра, его возникновению способствует наличие объемистых лигандов, например, в комплексе $[\text{Cu}(\text{Py})_4]^{2+}$ или в кристаллах $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4$. Группировка CuGal_4^{2-} может иметь также и структуру искаженного тетраэдра в кристаллах солей с большими катионами, например $\text{Cs}_2\text{CuGal}_4$ (Гал = Cl, Br).

Медь(II) образует довольно много комплексов с координационным числом пять. В самых общих чертах это можно объяснить тем, что неподделенная пара e_g -электронов блокирует одну из вершин октаэдра, в результате чего образуется квадратная пирамида. Этот случай реализуется, если ион Cu(II) встраивается в структуру белка, как, например, в ферменте оксидазе аскорбиновой кислоты, который катализирует окисление витамина С. Если же лиганды стереохимически подвижны, то образуется более симметричная структура тригональной бипирамиды, как, например, в комплексах $[\text{CuCl}_5]^{3-}$ или $[\text{CuDipy}_2\text{I}]^+$.

Наш обзор завершают ионы с электронной конфигурацией d^{10} . Это прежде всего ионы Cu^+ и Zn^{2+} . Энергия стабилизации полем лигандов в этом случае равна нулю. Прочность таких комплексов поэтому обычно невелика (константы устойчивости галогенидных комплексов цинка лежат в интервале $10^{-3}-10$), а их стереохимия определяется только размерами центрального иона и лигандов и энергией связи между ними. Так, ион Cu^+ часто образует комплексы с координационным числом 2, например $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ и $[\text{CuCl}_2]^-$. Ион Zn^{2+} чаще образует тетраэдрические комплексы, например $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$. Октаэдрическое строение имеют аквакомплексы в растворе, например $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ или $[\text{ZnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$, это — лабильные соединения со слабыми связями металл—лиганд.

Комплексы цинка представляют определенный интерес в практическом отношении благодаря их лабильности, следствием которой может быть высокая реакционная способность. Дитиокарбаматы цинка (производные $[R_2NCS_2]^-$) применяются как фунгициды в сельском хозяйстве и ускорители вулканизации каучука. Комплексами цинка являются и некоторые ферменты.

Контрольные вопросы

1. Исходя из электронной конфигурации атомов титана, хрома и кобальта, покажите, какой из этих трех элементов должен иметь наибольшую температуру плавления.

2. Все переходные металлы первого ряда реагируют с азотной и серной кислотами. Напишите уравнения этих реакций.

3. Какие оксиды получатся при нагревании солей: $MnCO_3$, $Mn(NO_3)_2$, $KMnO_4$?

4. Рассмотрите реакции растворения оксидов MO в кислотах. Для каких элементов характерно образование катионов M^{2+} независимо от природы кислоты? В каких случаях возможно появление катионов с другим зарядом и какой это будет заряд?

5. Из всех оксидов переходных элементов первого ряда только три растворяются в воде. Определите эти оксиды. Каким будет pH их растворов? Можно ли путем выпаривания такого раствора вновь получить оксид?

6. Если струю газообразного аммиака направить на твердый сухой CrO_3 , то произойдет вспышка. Напишите уравнение реакции между этими веществами, а также уравнение экзотермического разложения дихромата аммония.

7. Сравните реакции разложения дихромата аммония и ванадата аммония и сделайте заключение об окислительной способности высших оксидов хрома и ванадия. Будет ли устойчив перманганат аммония?

8. Все десять $3d$ -элементов поочередно нагрели в токе хлора. Какой хлорид будет получаться в каждом случае? Напишите уравнения реакций.

9. Полученные хлориды растворили в воде. Что будет происходить в каждом случае? Напишите уравнения возможных реакций. Если выпарить раствор, будет ли получен вновь исходный хлорид в неизменном виде?

10. Почти для всех $3d$ -элементов (кроме Sc и Ti) можно реально получить стандартные кислые растворы, содержащие ионы M^{2+} (водн.). К такому раствору добавили избыток H_2O_2 . Пользуясь таблицей стандартных восстановительных потенциалов, определите, что будет происходить в каждом из случаев с ионом M^{2+} (водн.) и напишите уравнения реакций.

11. Перманганат калия, подобно хлору, окисляет тиосульфатный ион до сульфатного. Напишите уравнение реакции окисления $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ перманганатом калия в кислой, нейтральной и щелочной средах.

12. Объясните, что является окислителем при растворении железа в соляной кислоте и почему в этих условиях получается ион Fe^{3+} , а не Fe^{2+} .

13. Раствор трихлорида железа используют для растворения лишней меди при производстве печатных плат. Объясните, почему растворяется медь и напишите уравнение этой реакции.

14. Феррат калия — сильный окислитель даже в щелочной среде. Напишите уравнение реакции его взаимодействия в этих условиях с растворами сульфатов Ti(III) , V(II) , Cr(III) , Mn(II) .

15. Приведите примеры соединений Fe(III) , Co(III) , Ni(III) и дайте сравнительную характеристику их окислительных свойств.

16. В растворе ион Cu^+ неустойчив — он либо диспропорционирует, либо окисляется кислородом, но в нерастворимых солях он может существовать. Одной из таких солей является CuI ($\text{PP} = 1 \cdot 10^{-12}$). Напишите уравнение окислительно-восстановительной реакции, протекающей при добавлении раствора KI к раствору сульфата меди.

17. Если действием щелочи на CuSO_4 осадить гидроксид меди, а затем прокипятить полученную систему, то осадок чернеет. Почему?

Глава 32

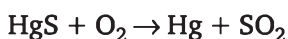
ТЯЖЕЛЫЕ ПЕРЕХОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ

(Переходные элементы второго и третьего рядов)

В этой главе мы познакомимся с тяжелыми переходными металлами — *d*-элементами второго и третьего рядов. Эти элементы имеют много общего с переходными элементами первого ряда: все они — металлы, все склонны к образованию комплексных соединений. В то же время тяжелые переходные металлы во многих отношениях заметно отличаются от легких: сами металлы более тугоплавки, в соединениях они проявляют более высокие состояния окисления, причем высшая степень окисления достигает восьми, кроме того, для них менее характерны катионные аквакомплексы в водных растворах, в том числе практически отсутствуют ионы M^{2+} (водн.), зато широко распространены полиядерные формы, относительно редкие для переходных элементов первого ряда. Существенно отличаясь от *3d*-элементов, второй и третий ряды очень близки между собой, поэтому их удобно рассматривать совместно.

32.1. Содержание в природе

Из 20 тяжелых переходных металлов три — золото, серебро и ртуть — относятся к числу семи металлов древности. Золото было, по-видимому, первым металлом, с которым познакомились люди. Это произошло еще в эпоху неолита — в IV или даже V тысячелетии до н. э. Хотя эти три металла относятся к числу редких, они оказались раньше многих других доступными для человека, так как встречаются в природе в самородном виде. Для химически очень устойчивого золота именно простое вещество — металл — представляет основную форму существования в природе, менее инертные серебро и ртуть входят в основном в состав сульфидных руд, например, арсенита Ag_2S (серебряный блеск) или киновари HgS , из которых они легко выплавляются в виде металлов при нагревании на воздухе:



Золото, благодаря своей химической стойкости, редкости и, конечно, внешнему виду издревле было наиболее драгоценным металлом¹ и служило меновым эквивалентом в торговле у многих народов. Стремление превратить неблагородные металлы в золото способствовало развитию алхимии. Хотя алхимики и не достигли этой цели, они сделали много полезных открытий в области химии, минералогии, медицины и, главное, подготовили становление химии как отрасли естествознания.

Серебро и золото относят к благородным металлам — наиболее химически стойким и трудноокисляемым. К благородным металлам принадлежат также платиновые металлы, к которым относятся шесть переходных элементов: триада из второго ряда — рутений, родий, палладий или легкие платиновые металлы, имеющие плотность около 12 г/см³ (табл. 32.1), и триада из третьего ряда — осмий, иридий, платина — или тяжелые платиновые металлы с плотностью, превышающей 21 г/см³. Свое название эти металлы получили от наиболее широко применяемого из них элемента — платины, открытой ранее других.

Таблица 32.1

Свойства простых веществ, образуемых тяжелыми переходными элементами

Элемент	Плотность, г/см ³ (20°C)	T _{пл} , °C	Реагенты, переводящие металлы в раствор
Y	4,47	1528	Разб. HCl, разб. HNO ₃ , разб. H ₂ SO ₄ , гор. KOH
Zr	6,50	1855	Царская водка, конц. H ₂ SO ₄ , гор. HF, расплавы щелочей
Nb	8,57	2500	HF + HNO ₃ , гор. H ₂ SO ₄ , расплавы щелочей
Mo	10,22	2620	Царская водка, HNO ₃ , гор. конц. H ₂ SO ₄ , гор. HCl
Tc	11,49	2200	Царская водка, HNO ₃ , H ₃ SO ₄
Ru	12,4	2250	Расплавы щелочей + окислитель
Rh	12,44	1963	Царская водка, гор. конц. H ₂ SO ₄ , гор. HBr, распл. KHSO ₄ , Na ₂ O ₂
Pd	12,02	1554	Царская водка, гор. HNO ₃ , гор. конц. H ₂ SO ₄
Ag	10,50	962	Конц. HNO ₃ , KCN + H ₂ O ₂ , гор. конц. H ₂ SO ₄
Cd	8,65	321	Кислоты
La	6,16	920	H ₂ O, кислоты
Hf	13,31	2230	Царская водка, конц. HF
Ta	16,6	2014	HF + HNO ₃ , расплавы щелочей

¹ В Египте до середины II тысячелетия до н. э. серебро ценилось дороже золота. В наши дни в связи с истощением разведанных запасов серебра его цена «догоняет» цену золота.

Элемент	Плотность, г/см ³ (20°C)	T _{пл} , °C	Реагенты, переводящие металлы в раствор
W	19,35	3420	Конц. HNO ₃ + конц. HF
Re	21,04	3190	HNO ₃ , H ₂ O ₂ , гор. конц. H ₂ SO ₄ , гор. HClO ₄ , щелочи
Os	22,5	3027	Гор. царская водка, гор. HNO ₃ , расплав KOH + KNO ₃
Ir	22,4	2447	Расплав K ₂ S ₂ O ₇ , расплав NaOH + Na ₂ O ₂ , расплав KOH + KNO ₃
Pt	21,45	1772	Царская водка, расплавы щелочей
Au	19,3	1046	Царская водка, KCN + O ₂ , гор. H ₂ SeO ₄
Hg	13,5	-38,9	Царская водка, HNO ₃ , гор. конц. H ₂ SO ₄

К наиболее редким элементам, содержание которых в земной коре не превышает 10⁻⁷—10⁻⁸% (по массе), принадлежат золото, рений и три платиновых металла — рутений, родий и иридий.

Менее редкими из платиновых металлов являются палладий, осмий и сама платина — их содержание в земной коре, так же как и содержание серебра и ртути, составляет 10⁻⁵—10⁻⁶%. Все платиновые металлы относятся к рассеянным элементам, обычно они не образуют собственных руд, а содержатся в виде изоморфных примесей в минералах медно-никелевых руд.

В относительно больших количествах, на уровне 10⁻²—10⁻⁴%, в земной коре содержатся тяжелые переходные металлы III—VI дополнительных подгрупп периодической системы: иттрий и лантан (но не лантаноиды), цирконий и гафний, ниобий и тантал, молибден и вольфрам. Они встречаются в основном в виде кислородных соединений — смешанных оксидов (например, (Fe, Mn)(Nb, Ta)₂O₆ — минералы группы танталита — колумбита), солей кислородных кислот (CaWO₄ — шеелит), фосфатов и силикатов (например, ZrSiO₄ — циркон), сульфидов и полисульфидов (например, MoS₂ — молибденит).

Получение тяжелых переходных металлов из руд принципиально не отличается от получения переходных металлов первого ряда. Основное различие заключается в том, что непосредственно восстановлению тех или иных соединений до металла (чаще всего водородом при повышенных температурах) предшествуют более сложная процедура обогащения руд, электрохимическое разделение металлов и химическое концентрирование целевых соединений. Особенно сложной очистка от примесей (аффинаж) оказывается в случае платиновых металлов, так как их содержание обычно много ниже, чем содержание других металлов в обрабатываемых рудах. Современная технология аффинажа опирается на детальное знание свойств комплексных соединений переходных металлов.

Один из тяжелых переходных металлов — технеций — отсутствует в природе. Его существование и свойства предсказал в 1871 г. Менделеев, описав его как экамарганец; получен же он был искусственно в результате бомбардировки ядер молибдена дейтронами — ядрами тяжелого водорода (дейтерия) — в 1937 г. итальянскими учеными К. Перрье и Э. Сегрэ. В настоящее время известен 21 изотоп технеция. Все они радиоактивны, наиболее долгоживущий среди них ^{99}Tc имеет период полураспада $2,12 \cdot 10^5$ лет. Этот изотоп выделяют из продуктов деления урана в килограммовых количествах.

32.2. Строение атомов. Состояния окисления

При переходе от первого ряда ко второму заряды ядер элементов каждой группы увеличиваются соответственно на 18 единиц и появляются две заполненные оболочки $4p^6$ и $5s^2$, а главное квантовое число застраиваемой d -оболочки увеличивается на единицу. В связи с этим несколько возрастают размеры атомов и падает их электроотрицательность (ср. табл. 32.2 и 31.1). В целом также немного уменьшаются потенциалы ионизации, первый и второй — очень мало, в отдельных случаях даже увеличиваются, а третий потенциал, отвечающий отрыву d -электрона, падает более значительно — на 2—4 В. Следовательно, $4d$ -электроны энергетически более доступны для участия в образовании ковалентных связей, чем $3d$ -электроны.

Таблица 32.2

Характеристика тяжелых переходных элементов

Элемент	Электронная конфигурация		Потенциалы ионизации, эВ			Электроотрицательность	Орбитальный радиус атома, нм
			I_1	I_2	I_3		
Y	[Kr]	$4d^1 5s^2$	6,22	12,24	20,52	1,1	0,169
Zr		$4d^2 5s^2$	6,84	13,13	22,98	1,2	0,159
Nb		$4d^4 5s^1$	6,88	14,32	25,05	1,3	0,159
Mo		$4d^5 5s^1$	7,10	16,16	27,14	1,3	0,152
Tc		$4d^6 5s^1$	7,28	15,26	29,55	1,4	0,139
Ru		$4d^7 5s^1$	7,37	16,76	28,47	1,4	0,141
Rh		$4d^8 5s^1$	7,46	18,08	31,06	1,5	0,136
Pd		$4d^{10}$	8,34	19,43	32,95	1,4	—
Ag		$4d^{10} 5s^1$	7,58	21,49	34,83	1,4	0,129
Cd		$4d^{10} 5s^2$	8,99	16,91	37,48	1,5	0,119
La	[Xe]	$5d^1 6s^2$	5,58	11,06	19,18	1,1	0,192

Окончание табл. 32.2

Элемент	Электронная конфигурация		Потенциалы ионизации, эВ			Электроотрицательность	Орбитальный радиус атома, нм
			I_1	I_2	I_3		
Hf		$4f^{14}5d^26s^2$	7,5	15,0	23,3	1,2	0,148
Ta		$4f^{14}5d^36s^1$	7,89	16,2	(22)	1,4	0,141
W		$4f^{14}5d^46s^2$	7,98	17,7	(24)	1,4	0,136
Re		$4f^{14}5d^56s^2$	7,87	16,6	(26)	1,5	0,131
Os		$4f^{14}5d^66s^2$	8,5	17	25	1,5	0,127
Ir		$4f^{14}5d^76s^2$	9,1	17,0	(27)	1,6	0,123
Pt		$4f^{14}5d^96s^1$	9,0	18,56	(29)	1,5	0,122
Au		$4f^{14}5d^{10}6s^1$	9,23	20,5	30,5	1,4	0,119
Hg		$4f^{14}5d^{10}6s^2$	10,44	18,76	34,2	1,5	0,113

Переход от первого переходного элемента второго ряда — иттрия — к его аналогу в третьем ряду — лантану — также представляет шаг на 18 атомных номеров, в результате которого орбитальный радиус атома лантана оказывается больше, а потенциалы ионизации меньше, чем у атома иттрия, т. е. воспроизводится та же тенденция, которую мы отметили в отношении перехода от первого ко второму ряду.

Однако вслед за лантаном в шестом периоде появляются 14f-элементов — лантаноидов, поэтому неизбежно возникает некоторый разрыв в свойствах лантана и гафния — первого и второго членов третьей вставной декады 5d-элементов. Размер атома гафния много меньше, чем лантана, и даже меньше, чем циркония: здесь проявляется так называемое лантаноидное сжатие. В основе этого явления лежит рост эффективного заряда атома при переходе от лантана к гафнию. Эта же причина приводит и к довольно резкому повышению потенциалов ионизации. Далее, начиная с гафния, в третьем ряду сохраняется такая же тенденция к уменьшению размера атомов и росту потенциалов ионизации и электроотрицательности, что и во втором ряду переходных элементов.

В результате атомы элементов от гафния до ртути очень близки по размерам и электроотрицательности к своим аналогам из второго ряда.

У переходных элементов третьего ряда, так же как и во втором ряду, соотношение последовательных потенциалов ионизации свидетельствует об относительной энергетической доступности d-электронов. В целом поэтому тяжелые переходные металлы по сравнению с легкими более склонны к образованию соединений, в которых они находятся в относительно высоких (не менее +3) степенях окисления (ср. табл. 32.3 и 31.1). Максимальное состояние окисления (+8 у рутения и осмия) выше, чем у всех остальных элементов периодической системы.

Таблица 32.3

Основные степени окисления тяжелых переходных металлов

d^n	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
d^0	3	4	5	6	7	8					3	4	5	6	7	8				
d^1		3	4	5	6	7						3	4	5	6	7				
d^2		2	3	4	5	6						2	3	4	5	6				
d^3			2	3	4	5	6						2	3	4	5	6			
d^4				2		4	5							2	3	4	5	6		
d^5				1		3	4								2	3	4	5		
d^6				0		2	3	4							1	2	3	4		
d^7					0	1	2								0	1	2	3		
d^8						0	1	2	3						1	0	1	2	3	
d^9							0	1	2								0	1		
d^{10}						2	1	0	1	2						-2	-1	0	1	2

Примечание. Жирным шрифтом выделены степени окисления, устойчивые в водных растворах.

32.3. Простые вещества

За исключением ртути, которая является единственным жидким при комнатной температуре металлом (температура замерзания $-38,9^{\circ}\text{C}$), все тяжелые переходные металлы довольно тугоплавки и малолетучи. Важнейшие характеристики тяжелых переходных металлов приведены в табл. 32.1.

Плотность тяжелых переходных металлов, так же как и легких, закономерно изменяется по периоду: в начале каждого ряда плотность минимальна, затем она увеличивается, достигая максимума у осмия — иридия (это вообще самые тяжелые металлы, их плотность составляет 22,5 и 22,4 г/см³), рутения — родия в третьем и втором рядах соответственно и у кобальта — никеля — меди в первом ряду. К концу каждого ряда плотность падает (рис. 32.1, а).

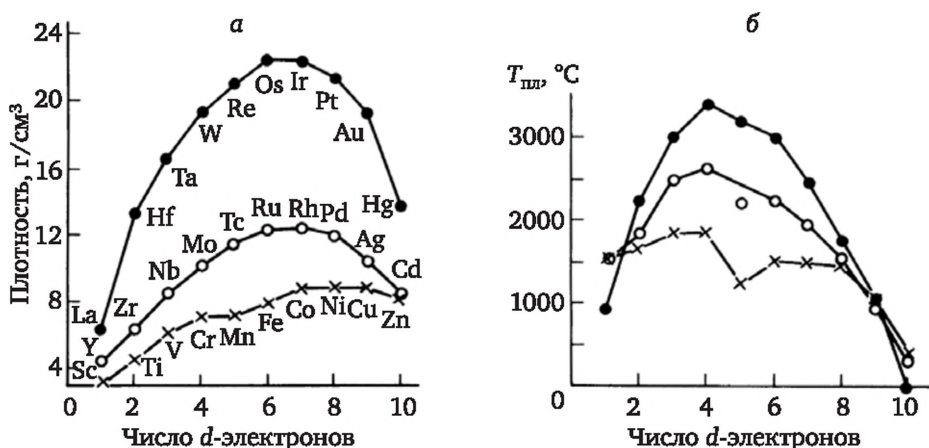


Рис. 32.1. Плотность (а) и температура плавления (б) переходных металлов

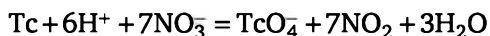
Такой экстремальный ход кривых плотности в зависимости от атомных номеров можно объяснить действием двух факторов. Во-первых, увеличение заряда ядра и атомной массы способствует увеличению плотности; по этой причине внутри групп периодической системы плотность переходных металлов растет сверху вниз, и кривые для первого, второго и третьего переходных рядов соответственно (см. рис. 32.1) расположены друг под другом. Во-вторых, как было отмечено в параграфе 31.4, на плотность и другие свойства, зависящие от энергии химических связей в простом веществе, влияет число электронов на валентных атомных орбиталях — в начале ряда при избытке вакантных валентных орбиталей прочность связей растет с увеличением числа валентных электронов, затем достигает максимума и начинает снижаться в связи с дефицитом орбиталей для неспаренных электронов.

Эти же соображения помогают понять экстремальные зависимости температуры плавления (рис. 32.1, б) и кипения переходных металлов

от их положения в ряду. Самый тугоплавкий и высококипящий металл — вольфрам, его температура плавления 3420°C, кипения — приблизительно 5680 °C.

По химической активности тяжелые переходные металлы в целом несколько уступают легким, в пределах же самих рядов их реакционная способность существенно различна. Наиболее активны первые элементы рядов — иттрий и лантан: при комнатной температуре они окисляются на воздухе и реагируют с водой с выделением водорода, легко растворяются в разбавленных кислотах, при нагревании до 200°C взаимодействуют с галогенами и многими другими неметаллами. Далее по второму и третьему рядам химическая активность составляющих их переходных металлов постепенно снижается, повышается их устойчивость к окислению. Однако и следующие три элемента каждого ряда (цирконий, ниобий, молибден и гафний, тантал, вольфрам) могут быть достаточно легко переведены в раствор. Они образуют катионы (в кислых водных растворах $[M^{3+} \text{ (водн.)}]$ или $M^{4+} \text{ (водн.)}$), причем стандартные потенциалы окисления металлов до этих форм отрицательны (см. приложение II); эти металлы растворяются в кислотах, правда, в связи с наличием на их поверхности защитной пленки оксидов часто приходится пользоваться для их растворения горячей серной кислотой, а иногда азотной кислотой или царской водкой (см. табл. 32.1). При умеренном нагревании (до 300—400°C) перечисленные металлы взаимодействуют с большинством неметаллов — галогенами, кислородом, фосфором, серой, селеном.

Технеций и рений по реакционной способности занимают промежуточное положение между предшествующими элементами и следующими далее благородными металлами. Технеций и рений не взаимодействуют с большинством обычных кислот и реагируют лишь с кислотами-окислителями: азотной, концентрированной серной и царской водкой. При этом они переходят в анионные формы, например,



Металлические технеций и рений могут быть также переведены в водный раствор в виде ионов MO_4^- посредством окисления их пероксидом водорода, а технеций — еще и бромной водой.

Оба металла при нагревании взаимодействуют с кислородом, галогенами, серой, причем их активность существенно зависит от степени дисперсности. Так, компактный рений не окисляется на воздухе при нагревании до 1000°C, а порошкообразный при нагревании до 300°C образует летучий оксид Re_2O_7 .

Следующие за технецием и рением благородные металлы — платиновые металлы, золото и серебро отличаются очень высокой устойчивостью к окислению, особенно в компактном виде, несмотря на то, что в целом химия их чрезвычайно разнообразна. Перевод этих металлов

в раствор сопряжен с определенными трудностями; хотя все они способны образовывать в кислых растворах акватированные катионы, однако соответствующие потенциалы положительны и в ряде случаев достигают значений около 1 В (см. приложение II). Обычно для перевода в раствор эти металлы сплавляют с окислителем и щелочью (в щелочной среде окисление идет легче) или нагревают в царской водке (платина или золото), или, реже, применяют высокотемпературное хлорирование или окисление кислородом.

Порошкообразные металлы при нагревании способны взаимодействовать с галогенами и другими наиболее активными неметаллами. Особый интерес представляет взаимодействие переходных металлов, и в частности благородных, с водородом. Наряду с образованием нестехиометрических гидридов некоторые металлы обратимо поглощают довольно большие количества водорода, молекулы которого располагаются в пустотах кристаллической решетки металла. Наибольшей способностью к такому «растворению» водорода обладает палладий, который может поглощать до 900 объемов водорода на 1 объем металла при обычных условиях.

Завершают второй и третий переходные ряды элементы второй группы дополнительной подгруппы — кадмий и ртуть. Кадмий значительно более активен, чем ртуть. Стандартный потенциал пары $\text{Cd}^{2+} / \text{Cd}$ составляет $-0,40$ В, кадмий растворяется в разбавленных кислотах. Ртуть взаимодействует лишь с кислотами-окислителями, потенциал пары $\text{Hg}^{2+} / \text{Hg}$ равен $+0,85$ В, пары $\text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg}$ $+0,79$ В. Кадмий тускнеет на воздухе, покрываясь защитной оксидной пленкой, поэтому, несмотря на высокую реакционную способность, кадмий широко применяется для создания защитных антикоррозионных покрытий — кадмирования изделий из черных металлов.

Уникальность ртути не только в том, что в обычных условиях это — жидкость, но и в том, что она заметно летуча. При 20°C давление ее паров составляет $1,7 \cdot 10^{-1}$ Па; это значит, что в 1 м^3 воздуха, насыщенного парами ртути, ее содержится примерно 15 мг. Пары ртути чрезвычайно ядовиты, ПДК (предельно допустимая концентрация, не опасная для здоровья) составляет $0,01 \text{ мг/м}^3$, поэтому работа с металлической ртутью допускается только в герметичной аппаратуре.

Ртуть не реагирует с сухим воздухом, но окисляется с поверхности во влажном воздухе. Металлическая ртуть способна взаимодействовать с серой, но широко применявшийся ранее способ обезвреживания пролитой ртути с помощью порошка серы не эффективен, поскольку при комнатной температуре реакция протекает слишком медленно. Рекомендуемый способ демеркуризации — заливание концентрированным раствором FeCl_3 с последующим тщательным удалением продуктов реакции.

Со многими металлами ртуть образует сплавы, называемые амальгамами. Амальгамы щелочных металлов — удобные и эффективные

реагенты для проведения процессов восстановления, концентрацию щелочного металла в них можно варьировать в широких пределах.

Подводя итоги качественного рассмотрения реакционной способности тяжелых переходных металлов, отметим некоторую аналогию между химической инертностью и такими физическими свойствами, как плотность и температура плавления. В пределах рядов все эти свойства достигают максимума где-то в середине ряда. Переходные элементы третьего ряда в целом несколько более инертны, чем элементы второго ряда; например, элементы от технеция до кадмия легче окисляются, чем их аналоги в третьем ряду. В этом отношении также видна определенная аналогия с физическими свойствами более легких и более тяжелых металлов. В основе этих аналогий, очевидно, лежит то, что относительная прочность химических связей в простом веществе определяет весь комплекс его свойств.

Даже при кратком знакомстве с физическими и химическими свойствами тяжелых переходных металлов у них обнаруживается множество полезных для человека качеств. Действительно, эти металлы находят весьма широкое применение в промышленности, энергетике, медицине, научных исследованиях и в быту. Многие из них используются как компоненты специальных сплавов. Так, металлы III—VI групп входят в качестве легирующих добавок в сплавы на основе железа или алюминия и магния, придавая им жаропрочность и улучшая их механические свойства. Сверхтвердые и износоустойчивые сплавы содержат вольфрам и платиновые металлы. В частности, вольфрамовые жаропрочные сплавы применяют в самолето- и ракетостроении, вольфрам и молибден идут на изготовление нитей в лампах накаливания, сплавы, содержащие рутений, родий, палладий, платину, — для изготовления фильер, через которые протягивают искусственные волокна и стекловолокно, для изготовления наконечников перьев и шариков для авторучек и т. п. Высокая стойкость к окислению и высокая электропроводимость делают благородные металлы незаменимым материалом для изготовления электрических контактов, а также проводов, работающих в агрессивных средах.

Металлический блеск и прекрасные светоотражательные свойства лежат в основе использования серебра и родия для покрытия зеркал; практически все благородные металлы применяются для нанесения стойких декоративных и антикоррозийных покрытий, не говоря уже об изготовлении монет, медалей и ювелирных изделий.

Очень широки и разнообразны применения тяжелых переходных металлов в медицине и здравоохранении. В хирургии для наиболее тонких и ответственных операций применяют инструменты, изготовленные из платины или сплавов ее с золотом, для скрепления тканей используют приспособления из тантала. Традиционно золото и серебро, а также палладий используются для зубного протезирования. Полезным в медицине оказался даже радиоактивный технеций, его

изотоп ^{99}Tc — γ -излучатель с периодом полураспада 6,04 ч помогает в диагностике опухолей головного мозга или скрытых дефектов сердца посредством такого прогрессивного метода, как позитронно-эмиссионная томография.

Издавна известно бактерицидное действие золота и серебра, которые до сих пор применяются для стерилизации воды.

Платиновые металлы широко используются в катализе. О каталитической активности их соединений речь пойдет ниже (см. параграф 32.7), здесь же отметим, что и сами металлы применяются как катализаторы и в многотоннажном, и в тонком химическом синтезе. Например, бензин получают из нефти при помощи платиновых катализаторов, а обезвреживанию (дожиганию) выхлопных газов способствуют катализаторы, содержащие платину, родий и палладий.

Полезное применение находит способность некоторых металлов поглощать газы. Например, палладий позволяет удалить следовые количества водорода из кислорода; лантан, цирконий и гафний используются в геттерах — поглотителях газов при создании высокого вакуума.

Уникальные физические свойства ртути в сочетании с достаточной химической стойкостью делают ее незаменимым материалом для электродов при электрохимическом получении щелочей и хлора, реле, чувствительных к наклону, в полярографии, малогабаритных химических источниках тока и т. п. Будучи также жидкостью с очень высокой плотностью, ртуть широко применяется для изготовления манометров и барометров.

Здесь мы указали лишь основные области применения тяжелых переходных металлов в виде простых веществ. Это перечисление отнюдь нельзя считать полным, особенно если учесть, что продолжающаяся научно-техническая революция постоянно расширяет эти области.

32.4. Кислородные соединения

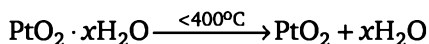
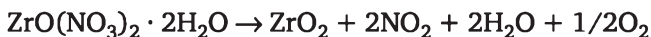
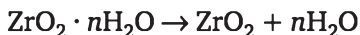
В этом параграфе мы остановимся на особенностях химии оксидов тяжелых переходных элементов и некоторых их производных, не затрагивая, правда, химию водных растворов, которой посвящен параграф 32.6.

Важнейшие оксиды тяжелых металлов, выделенные в чистом виде, описаны в табл. 32.4. В целом они отличаются от оксидов переходных элементов первого ряда меньшим числом низших оксидов и большей устойчивостью высших. Так, оксиды MO характерны почти для всех переходных элементов от титана до кобальта, а у их аналогов во втором и третьем рядах они практически отсутствуют. При нагревании тяжелых переходных металлов на воздухе или в кислороде обычно образуются высшие или средние оксиды, причем реакция идет при более низких температурах в случае элементов первой половины рядов и с большим трудом — в случае благородных металлов.

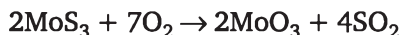
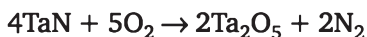
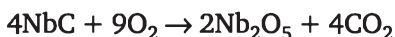
Свойства оксидов тяжелых переходных металлов

Оксид	Температура плавления, °С	Реагенты, переводящие оксиды в раствор
Y_2O_3	2430	Кислоты
ZrO_2	2700	HF, конц. H_2SO_4
NbO	1940	HCl, HF, конц. H_2SO_4 + HF
NbO_2	2080	Щелочи
Nb_2O_5	1490	Расплавы щелочей
MoO_2	—	HNO_3
MoO_3	801	Кислоты, щелочи, Na_2S , NH_4OH
TcO_2	900 (субл.)	
Tc_2O_7	120	H_2O , конц. NH_4OH
RuO_2	разл.	Расплавы щелочей
RuO_4	25	CCl_4
Rh_2O_3	≈ 1000 (разл.)	
PdO	870 (разл.)	Гор. кислоты
Ag_2O	≈ 200 (разл.)	NH_4OH , KCN, кислоты
AgO	≈ 110 (разл.)	H_2SO_4 , $HClO_4$, NH_4OH , конц. HNO_3
La_2O_5	2280	Кислоты
HfO_2	2780	HF, конц. H_2SO_4 , распл. щелочей
TaO_2	—	Щелочи
Ta_2O_5	≈ 1870	HF, H_2SO_4 + H_2O_2 , распл. K_2CO_3 , $KHSO_4$
WO_2	≈ 1500	Гор. конц. кислоты и щелочи
WO_3	1473	HF, гор. щелочи
ReO_2	разл.	—
ReO_3	160	HNO_3 , H_2O_2 , щелочи
Re_2O_7	302	H_2O , C_2H_5OH , щелочи
OsO_2	разл.	—
OsO_4	41	CCl_4
IrO_2	≈ 1100 (разл.)	—
PtO_2	≈ 400 (разл.)	—
Au_2O	разл.	—
Au_2O_3	155 (разл.)	—

Обычными способами получения оксидов тяжелых переходных элементов, так же, как и легких, служат: разложение их кислородсодержащих соединений при нагревании, например,



или нагревание на воздухе их соединений с элементами, дающими летучие оксиды или другие летучие продукты, например,



Первые два переходных элемента второго и третьего рядов образуют по одному оксиду, состояние окисления металла в котором соответствует номеру группы. В этих оксидах атомы металлов имеют высокие координационные числа — от 7 до 9, что характерно для соединений с высокой степенью ионности связей, определяющей их ненаправленный характер, и энергетически выгодно при достаточно больших размерах катионов. Действительно, тяжелые переходные элементы в целом отличаются более низкой электроотрицательностью, чем легкие (см. табл. 32.2), и, в частности, электроотрицательность иттрия и лантана такая же, как кальция (1,1). Ионные радиусы тяжелых переходных элементов, в свою очередь, заметно больше, чем соответствующих легких:

Ион	Sc ³⁺	Y ³⁺	La ³⁺	Ti ⁴⁺	Zr ⁴⁺	Hf ⁴⁺
Радиус, нм	0,083	0,097	0,104	0,064	0,082	0,082

Большая степень ионности проявляется и в физических свойствах этих оксидов — они имеют очень высокие температуры плавления, и в их химической активности — они реагируют со многими кислотами, а оксид лантана — даже с горячей водой:



Остальные тяжелые переходные металлы образуют, как правило, по несколько оксидов, имеющих много общего с оксидами переходных элементов первого ряда. Связи металл—кислород в них более ковалентны, чем у элементов третьей и четвертой группы, и соответственно носят более направленный характер. Координационные числа атомов металла не превышают шести. В большинстве соединений атом металла окружен именно шестью атомами кислорода, образующими вокруг него правильный или искаженный октаэдр.

В некоторых случаях координационное число металла равно четырем. В оксидах Pd(II) и Pt(II) атомы металла с электронной конфигурацией d^8 находятся в центре несколько искаженного плоского квадрата из атомов кислорода. Напомним, что наличие именно восьми d -электронов у центрального атома (иона) способствует образованию вокруг него плоскоквадратного окружения лигандов.

Координационное число четыре реализуется в виде тетраэдра из атомов кислорода вокруг атомов металла в высших оксидах технеция и рения (Tc_2O_7 и Re_2O_7), и рутения и осмия (RuO_4 и OsO_4), в которых атом металла M(VII) и M(VIII), соответственно, имеет электронную конфигурацию d^0 . В параграфе 30.5 показано, что эта конфигурация как раз способствует образованию тетраэдрического окружения. Эти четыре оксида имеют молекулярные кристаллические решетки, они легкоплавки и летучи, слабо растворяются в воде и лучше в некоторых органических растворителях и обладают сильными окислительными свойствами.

Наибольшего разнообразия и сложности оксиды тяжелых переходных металлов и их производные достигают в шестой группе. Не рассматривая систематически химию кислородных соединений тяжелых переходных элементов, в целом сходную с химией их аналогов из первого ряда, мы остановимся на производных молибдена и вольфрама и подчеркнем на их примере ряд особенностей именно тяжелых переходных металлов.

Для молибдена помимо простейших оксидов MoO_2 и MoO_3 , включенных в табл. 32.4, описано много других нестехиометрических оксидов определенного состава и строения, таких как Mo_4O_{11} , Mo_8O_{23} , Mo_9O_{26} , $Mo_{17}O_{47}$. В их структурах атомы молибдена находятся в октаэдрическом окружении из атомов кислорода, а в первом из них наряду с этим одна четвертая часть атомов молибдена имеет тетраэдрическое окружение. Вольфрам также образует ряд нестехиометрических оксидов, имеющих состав, промежуточный между WO_2 и WO_3 .

Низший оксид молибдена MoO_2 , который может быть получен контролируемым окислением молибдена или низкотемпературным (ниже $470^\circ C$) восстановлением триоксида молибдена водородом, представляет собой красновато-коричневое вещество с металлическим блеском и высокой электропроводимостью. Диоксид молибдена химически весьма инертен, он не растворяется в щелочах и неокисляющих кислотах, растворение его в концентрированной азотной кислоте сопровождается окислением до соединений Mo(VI). Кристаллы диоксида молибдена имеют структуру рутила (TiO_2), в которой ионы металла находятся в центре почти правильного октаэдра из ионов кислорода, а каждый ион кислорода в равной степени связан с тремя катионами (такой полиэдр можно условно записать в виде $MO_{6/3}$). В случае диоксида молибдена структура рутила искажена таким образом, что расстояния между соседними атомами молибдена неодинаковы — атомы молибдена расположены попарно. Расстояние между парами состав-

ляет 0,31 нм, а внутри пар 0,25 нм — это короче на 0,02 нм, чем в кристалле металлического молибдена. Такое короткое расстояние свидетельствует о том, что между двумя атомами молибдена в каждой паре существует прочная химическая связь, так называемая связь металл—металл. Наличие связей металл—металл объясняет наблюдаемый диамагнетизм диоксида молибдена. Действительно, если бы его кристаллы содержали изолированные друг от друга ионы Mo^{4+} с электронной конфигурацией d^2 в октаэдрическом окружении, то каждый из них имел бы по два неспаренных электрона на t_{2g} -орбиталях, а при наличии взаимодействия Mo—Mo эти электроны спариваются друг с другом, обеспечивая кратную ковалентную связь.

Аналогичным образом построена и структура диоксида вольфрама WO_2 , а также TcO_2 и ReO_2 . Наличие связей металл—металл играет большую роль в химии соединений тяжелых переходных металлов, как это показано далее. Одна из основных причин, определяющих большее распространение связей металл—металл во втором и третьем рядах по сравнению с первым, заключается в большей радиальной протяженности $4d$ - и $5d$ -орбиталей и способности их к взаимному перекрыванию по сравнению с $3d$ -орбиталями; например, орбитальный радиус иона Cr^{3+} с электронной конфигурацией $3d^3$ составляет 0,0411 нм, а иона Mo^{3+} с конфигурацией $4d^3$ — 0,0661 нм.

Мягкое восстановление триоксидов молибдена и вольфрама в отсутствие влаги приводит к образованию перечисленных выше промежуточных оксидов молибдена и подобных им оксидов вольфрама. В присутствии же влаги образуются так называемые молибденовая и вольфрамовая сини — смесь продуктов синего цвета, содержащих металл в состоянии окисления, промежуточном между M(V) и M(VI) , и различное число молекул воды или гидроксид-ионов, например $\text{MoO}_{2,6} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ или $\text{WO}_{2,7}(\text{OH})_{0,1}$. В этих соединениях также присутствуют связи металл—металл, и образуемые с их участием группировки из трех атомов металла являются носителями синей окраски. Молибденовая и вольфрамовая сини склонны к образованию коллоидных растворов, из которых они легко адсорбируются поверхностноактивными веществами, и поэтому находят применение в качестве красителей.

Восстановление производных триоксидов молибдена и вольфрама — молибдатов(VI) и вольфрамов(VI) щелочных и щелочноземельных металлов — в отсутствие воды приводит к еще одной интересной группе веществ — молибденовым и вольфрамовым бронзам. Это химически устойчивые, хорошо кристаллизующиеся соединения, окрашенные в разные цвета — от голубого до золотисто-желтого, обладающие металлическим блеском и высокой электронной проводимостью. Они нерастворимы в воде и в большинстве кислот, за исключением фтороводородной, проявляют восстановительные свойства. По строению они представляют собой смешанные оксиды переменного состава, который можно описать формулой $\text{M}_n^1\text{W}(\text{Mo})\text{O}_3$, ($0,25 \leq n \leq 0,95$).

Образование оксидных бронз, содержащих, с формальной точки зрения, переходный металл в двух различных состояниях окисления, характерно не только для вольфрама и молибдена, но и для других тяжелых (ниобий, рений), и легких (титан, ванадий) переходных металлов. Оксидные бронзы обладают каталитическими свойствами и применяются в качестве катализаторов в органическом синтезе. Они используются также как пигменты для типографских красок.

32.5. Галогениды

Тяжелые переходные металлы образуют большой набор галогенидов, важнейшие из которых перечислены в табл. 32.5. Сопоставление с аналогичной таблицей для переходных элементов первого ряда (см. табл. 31.5) показывает, что в формах галогенидов легких и тяжелых переходных металлов есть много общего. Наименьшим разнообразием форм отличаются начало и конец каждого ряда, причем элементы третьей группы образуют лишь тригалогениды, правда, со всеми галогенами. Наибольшее разнообразие галогенидов приходится на средние элементы рядов. Число иодидов явно отстает от числа остальных галогенидов.

Таблица 32.5

Формы галогенидов тяжелых переходных элементов $MGal_n$

Элемент	Значение n в формуле $MGal_n$			
	Фториды	Хлориды	Бромиды	Иодиды
Y	3	3	3	3
La	3	3	3	3
Zr	3, 4	2, 3, 4	2, 3, 4	2, 3, 4
Hf	4	4	2, 3, 4	3, 4
Nb	3, 4, (5) ₄	$\bar{3}$, 4, (5) ₂	2, $\bar{3}$, 4, (5) ₂	$\bar{3}$, 4, (5) ₂
Ta	(5) ₄	$\bar{3}$, 4, 5	$\bar{3}$, 4, 5	3, 4, 5
Mo	3, 4, (5) ₄ , 6	(2) ₂ , 3, 4, (5) ₂	2, 3, 4	2, 4
W	4, 6	(2) ₆ , 4, (5), 6	2, 3, 4, 5, 6	2, 3, 4
Tc	5, 6	4, 6	4	—
Re	4, 5, 6, 7	(3) ₃ , 4, 5, 6	(3) ₃ , 4, 5	(3) ₃ , 4
Ru	3, 4, (5) _n , 6	2, 3, (4) ₂	—	2, 3
Os	(5) _n , 6, 7	2, 3, 4	3, 4	1, 2, 3
Rh	3, 4, (5) ₄ , 6	3	3	3
Ir	3, (5) ₄ , 6	1, 3	3	3
Pd	2, 4	2	2	2

Элемент	Значение n в формуле $M\text{Гал}_n$			
	Фториды	Хлориды	Бромиды	Иодиды
Pt	4, (5) ₄ , 6	(2) ₆ , 4	2, 4	2, 4
Ag	1, 2	1	1	1
Au	3	1, (3) ₂	1, (3) ₂	1, 3
Cd	2	2	2	2
Hg	(1) ₂ , 2	(1) ₂ , 2	(1) ₂ , 2	(1) ₂ , 2

Примечания. $\bar{3}$ — соединение переменного состава $M\text{Гал}_3$; (5)₂, (2)₆ и др. — полиядерные структуры; подстрочный индекс обозначает число атомов металла, соединенных мостиковыми атомами галогенов и (или) связями $M-M$.

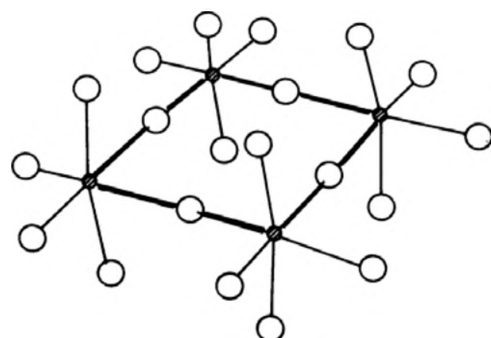
Обращает на себя внимание и ряд различий в формах галогенидов легких и тяжелых переходных элементов. Склонность тяжелых переходных металлов к более высоким степеням окисления и более высоким координационным числам проявляется в наличии у них соединений, не имеющих аналогов в первом ряду: гептафторидов ReF_7 и OsF_7 со структурой пентагональной бипирамиды, гексафторидов элементов VII группы и платиновых металлов MF_6 ($M = \text{Tc, Re, Ru, Os, Rh, Ir, Pt}$), гексахлоридов MCl_6 ($M = \text{W, Tc, Re}$) и гексабромидов WBr_6 , пентахлоридов MCl_5 ($M = \text{Nb, Ta, Mo, W, Re}$), пентабромидов MBr_5 ($M = \text{Nb, Ta, W, Re}$) и довольно многочисленных тетраиодидов MI_4 не только у металлов IV группы, но и у Nb, Mo, W, Re, Ir и Pt .

Как отмечено в начале этой главы, для тяжелых переходных металлов характерно образование полиядерных форм (см. табл. 32.5), в которых атомы металла соединены мостиковыми атомами галогенов и (или) связями металл—металл. Например, пентафториды ниобия, тантала, молибдена, технеция, рутения и осмия представляют собой тетрамеры с линейными мостиками из одиночных атомов фтора и несколько искаженным октаэдрическим окружением атомов металлов (рис. 32.2). Тригалогениды рения Re_3X_9 и $[\text{Re}_3\text{X}_{12}]^3$ являют собой хороший пример металл-кластера — полиядерного соединения, содержащего связи металл—металл (рис. 32.3).

В твердом состоянии и в растворах они содержат двухатомные молекулярные ионы $[\text{Hg}-\text{Hg}]^{2+}$, в которых два атома ртути соединены между собой прочной ковалентной связью металл—металл.

В целом, как мы видим, галогениды переходных элементов и второго и третьего рядов более многочисленны, чем галогениды первого ряда, и охватывают более широкий диапазон состояний окисления металлов. В связи с этим для удобства изучения их целесообразно разделить по состояниям окисления металлов на низшие, промежуточные и высшие и последовательно рассмотреть свойства каждого из этих типов. Конечно, такое деление условно и свойства галогенидов зависят не только от состояния окисления металла, но и от многих других фак-

торов, однако на основании аналогии с соединениями переходных элементов первого ряда можно ожидать, что низшие галогениды имеют в целом солеобразный характер — они тугоплавки и труднолетучи, а высшие представляют собой более летучие молекулярные соединения. Промежуточные галогениды, естественно, должны обладать промежуточными свойствами.



● M = Nb, Ta, Mo, Tc, Ru, Os
○ F

Рис. 32.2. Структура $(MF_5)_4$:

жирным выделены связи с участием мостиковых атомов фтора

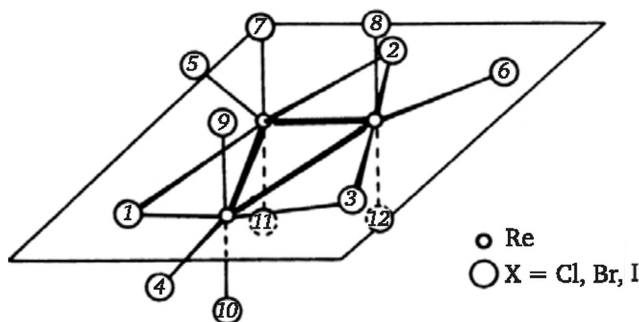


Рис. 32.3. Структура тригалогенидов рения $[Re_3X_{12}]^{3-}$:

жирным выделено треугольное ядро кластера Re_3 , лежащее в плоскости, перпендикулярной плоскости страницы. Мостиковые атомы $X_1 - X_3$ и концевые $X_4 - X_6$ расположены в той же плоскости, $X_7 - X_9$ — над ней, $X_{10} - X_{12}$ — под ней

К низшим галогенидам мы несколько произвольно отнесем соединения, в которых состояние окисления металла не превышает трех. Из табл. 32.5 очевидно, что такие соединения достаточно многочисленны.

Крайние элементы обоих рядов в галогенидах в основном находятся либо в единственном устойчивом состоянии окисления — Y(III), La(III), Cd(II), либо в наиболее характерном — Ag(I), Au(I), Hg(II). Во всех этих случаях атом металла имеет электронную конфигурацию инертного газа — [Kr] или [Xe] — без d -электронов (d^0) или замкнутую оболочку d^{10} сверх конфигурации инертного газа

Такие соединения отличаются высокой термической устойчивостью, не окрашены или окрашены в светлые цвета (например, бледно-желтый — AgBr), за исключением красного HgI_2 . Они представляют собой твердые кристаллические вещества со свойствами, типичными для ионных кристаллов. Их кристаллические решетки отличаются высокой симметрией и высокими координационными числами катионов и анионов (6—12).

Энергия решеток существенным образом влияет на температуры плавления, летучесть и растворимость этих соединений. Как и в случае солей щелочных и щелочноземельных металлов, энергия решетки в свою очередь определяется кулоновскими полями катионов и анионов. Катионы с сильными полями (высокими зарядами и малыми радиусами) образуют наиболее прочные кристаллические решетки с малым по размеру фторидным анионом и наименее прочные — с большим иодидным ионом. Так, у иттрия и лантана наиболее тугоплавки фториды (температура плавления YF_3 составляет 1155, LaF_3 — 1493°C). Остальные галогениды менее тугоплавки; например, хлорид, бромид и иодид лантана плавятся соответственно при 862, 783 и 779°C.

Отметим, что по величине отношения заряда иона к радиусу, так же, как по электроотрицательности, иттрий и лантан близки к элементам главной подгруппы второй группы — кальцию и особенно магнию, ионы которых тоже имеют электронную конфигурацию инертных газов.

Аналогично энергия решеток определяет и растворимость галогенидов в воде: для иттрия и лантана она растет вниз по группе галогенов — от практически нерастворимых фторидов к хорошо растворимым бромидам и иодидам. Фторид магния малорастворим в воде; и от F к I растворимость галогенидов магния также увеличивается.

Напротив, для больших катионов с малым зарядом, скажем для Ag^+ , все эти зависимости носят противоположный характер: AgI — это наиболее тугоплавкий (554°C) и наименее растворимый (10^{-8} моль/л при 25°C) галогенид. Растворимость растет далее AgBr ($0,72 \cdot 10^{-6}$), AgCl ($1,31 \cdot 10^{-5}$) и AgF , который хорошо растворим.

В водных растворах ионы иттрия и лантана с конфигурацией гидролизуются не очень сильно. Мало склонны к гидролизу и ионы с конфигурацией d^{10} — Ag^+ , Au^+ , Cd^{2+} и Hg^{2+} .

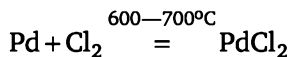
Все остальные низшие галогениды тяжелых металлов — средних переходных элементов второго и третьего рядов (см. табл. 32.5) — включают атомы переходных металлов с электронными конфигурациями от d^1 до d^9 , т. е. содержат незамкнутую d -оболочку. Наличие незамкнутых d -оболочек накладывает определенный отпечаток на многие свойства этих соединений, и прежде всего на их структуры. Все они представляют собой довольно тугоплавкие и нелетучие кристаллические вещества, и электроотрицательности этих металлов лежат в том же интервале, что и крайних элементов рядов, что позволяет считать

полярность связей М—Гал достаточно высокой. Несмотря на это, у многих соединений наблюдаются отклонения от тех наиболее симметричных кристаллических структур, которых можно было бы ожидать для плотных упаковок анионов с учетом отношения радиусов катионов и анионов. Так, кроме уже знакомых нам димеров Hg_2^{2+} и тримеров Re_3X_9 связи М—М присутствуют в большинстве низших галогенидов элементов IV—VII групп, имеющих от одного до четырех *d*-электронов, и в некоторых соединениях платиновых металлов. Например, в так называемых β -модификациях дихлоридов палладия и платины имеются обособленные кластерные группировки M_6Cl_{12} , в них 12 атомов хлора расположены над гранями октаэдра из атомов родия или платины, вокруг которых осуществляется плоская квадратная координация. Эти группировки обнаружены даже в паре, образующемся при сублимации указанных хлоридов.

Среди низших галогенидов тяжелых переходных элементов есть ряд нестехиометрических соединений переменного состава. Таковы, например, «тригалогениды» ниобия (хлориды, бромиды и иодиды) и тантала (хлориды и бромиды). Их кристаллическая решетка построена из плотноупакованных галогенидных ионов, между которыми находятся ионы металла, сгруппированные по три в соседних октаэдрических пустотах. Состав таких соединений может колебаться от $\text{MГал}_{2,67}$ до $\text{MГал}_{3,31}$.

Характер рассмотренных структур говорит о том, что в галогенидах со связями М—М фактически нет отдельных ионов металлов, которые, скажем, могли бы при растворении галогенида в воде или в кислоте перейти в соответствующие аквакатионы. Действительно, в большинстве случаев подобные галогениды практически нерастворимы в воде (например, Hg_2Cl_2 , $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$), и зачастую соответствующие аквакатионы $[\text{Re(III)}]$, $[\text{Mo(II)}]$, $[\text{W(II)}]$ неустойчивы (см. параграф 32.6).

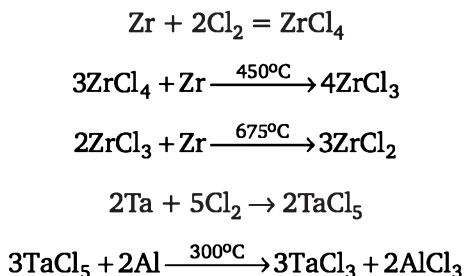
Способы получения галогенидов тяжелых переходных элементов, в том числе низших галогенидов, в принципе, не отличаются от таковых для легких металлов. Малорастворимые галогениды, которым соответствуют другие растворимые соли, удобно получать осаждением из водных растворов; таким образом, например, легко получить фториды иттрия и лантана, иодид кадмия, хлорид, бромид и иодид серебра и целый ряд других. Если низший галогенид является единственным устойчивым соединением данного металла с галогеном, то его удобно получать прямым синтезом из простых веществ, например,



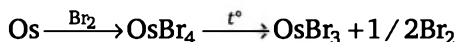
Иногда при получении галогенидов удобно брать не сам металл, а его оксид или иное соединение, например,



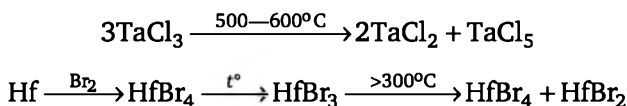
Если же данный металл и галоген образуют несколько соединений, то при прямом синтезе в избытке галогена обычно получается высший галогенид, который далее может быть восстановлен до низших форм при нагревании с избытком «своего» металла или с алюминием, например,



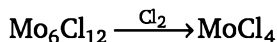
Некоторые низшие галогениды можно также получить при осторожном термическом разложении высших, например,



или при диспропорционировании промежуточных с последующей отгонкой более летучего высшего галогенида, например,



Наличие связей М—М у некоторых галогенидов дополнительно стабилизирует их и делает менее реакционноспособными в реакциях дальнейшего присоединения галогенов или других реакциях их окисления. Например, в «дихлориде» молибдена кластерная группировка $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$ сохраняется в водных растворах; ионы серебра не осаждают содержащийся в ней хлор, а дальнейшее хлорирование до MoCl_4 идет лишь при нагревании до 250°C :



Аналогичный кластер вольфрама менее прочен, поэтому «дихлорид» вольфрама проявляет сильные восстановительные свойства, и в частности реагирует с водой с выделением водорода.

Таким образом, среди выделенных нами низших галогенидов тяжелых переходных элементов имеются:

1) определенное число единственных для данного металла и галогена соединений, в которых атом металла обладает замкнутой электронной конфигурацией d^0 или d^{10} ;

2) большое число соединений с незамкнутой d^n -оболочкой металла, способных к дальнейшему присоединению атомов галогена и часто обладающих восстановительными свойствами;

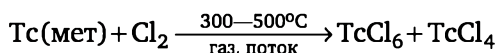
3) немногочисленные окислители (AuCl_3 , AgF_2), склонные к отщеплению атомов галогена и переходу в еще более низкие формы.

Обратимся теперь к высшим галогенидам, в которых все координационные места вокруг атома металла заняты атомами галогена, а степень окисления металла равна его координационному числу. Как правило, координационные числа атомов тяжелых переходных металлов, находящихся в высших состояниях окисления, равны шести или даже выше. При таком подходе к высшим галогенидам следует отнести гекса- и гептагалогениды — MГал_6 и MГал_7 . Образование таких соединений совсем не свойственно переходным элементам первого ряда, для тяжелых же переходных металлов в настоящее время их описано 15 (см. табл. 32.5).

Поскольку для образования таких соединений металл должен быть способен проявлять степень окисления шесть и семь, то естественно, что область их существования начинается лишь с металлов VI группы — молибдена и вольфрама — и завершается платиновыми металлами. Остальные тяжелые переходные элементы не способны к столь глубокому окислению. Не вызывает удивления также и то обстоятельство, что большая часть высших галогенидов — это фториды. Мы уже видели на примере галогенидов переходных элементов первого ряда (см. параграф 31.6), что именно во фторидах реализуются наиболее высокие степени окисления металлов, которые, правда, ниже, чем максимальные, достигаемые в оксидах. Степень окисления, равная семи, достигаемая в малоустойчивых фторидах рения и осмия, также ниже, чем максимум, достигаемый в оксидах RuO_4 и OsO_4 . Очевидно, что здесь на первый план выступают стерические трудности, возникающие при координации большого числа лигандов вокруг одного центра. Этот же фактор резко ограничивает число высших хлоридов и бромидов и приводит к отсутствию гексаиодидов.

Все высшие галогениды, представленные в табл. 32.5, получают прямым синтезом из простых веществ — при нагревании металла с избытком галогена. Более устойчивые гексафториды получают в более мягких условиях, чем гептафториды или гексахлориды, или единственный гексбромид WBr_6 , разлагающийся при нагревании более 400°C . Например, синтезированный еще в 1913 г. OsF_6 , который долгое время принимали за OsF_8 , получается фторированием осмия при 250°C , а для синтеза OsF_7 необходимо нагревание до 600°C и давление фтора 60 МПа.

Взаимодействие металлов с галогенами не всегда ведет к образованию только высших галогенидов; например, реакция технеция с хлором идет по схеме



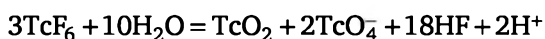
По физическим свойствам высшие галогениды представляют собой легкоплавкие или жидкие легколетучие вещества. В твердом состоянии они образуют молекулярные кристаллы. Почти все соединения окрашены.

Высшие галогениды химически весьма активны. При воздействии воды или щелочи они легко гидролизуются, причем часто гидролиз идет очень бурно. Если у металла существует соответствующее устойчивое кислородное соединение, то гидролиз идет без изменения его состояния окисления. Например, гексахлорид вольфрама гидролизуется по схеме



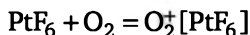
с промежуточным образованием оксид-хлоридов WOCl_4 и WO_2Cl_2 . Состав и строение конечного продукта гидролиза зависит от pH раствора и других условий.

Во многих случаях гидролиз высших галогенидов сопровождается окислительно-восстановительным диспропорционированием:

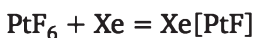


Аналогично идет гидролиз TcCl_6 , ReCl_6 и ReF_6 .

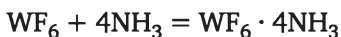
Большинство высших галогенидов тяжелых переходных металлов проявляет окислительные свойства. Они наиболее выражены у фторидов платиновых металлов. В частности, гексафторид иридия — настолько сильный окислитель, что его гидролиз сопровождается выделением озона, а гексафторид платины окисляет молекулярный кислород, отнимая у него один электрон



с образованием весьма своеобразной комплексной соли — гексафтороплатината(V) оксония. Эта реакция послужила прототипом первой реакции синтеза соединений благородных газов (см. параграф 28.2)



У гексагалогенидов вольфрама окислительные свойства выражены в меньшей степени. В частности, у гексафторида сочетание достаточно высокой устойчивости и большого эффективного заряда вольфрама приводит к тому, что это соединение проявляет свойства кислоты Льюиса, т. е. акцептирует электронные пары оснований Льюиса, образуя аддукты, например,



Таким образом, в целом высшие галогениды тяжелых переходных металлов резко отличаются по строению и свойствам от низших — они представляют собой типичные молекулярные соединения с ковалентными связями М—Гал.

Теперь, познакомившись с низшими и высшими галогенидами тяжелых переходных металлов, мы можем достаточно легко составить пред-

ставление и о промежуточных соединениях. К ним относятся галогениды состава $M\text{Гал}_4$ и $M\text{Гал}_5$. Из табл. 32.5 очевидно, что они довольно многочисленны, их образуют почти все переходные металлы второго и третьего рядов, за исключением элементов III, I и II групп, причем наибольшее их число приходится на середины рядов — от Nb до Ru и от Ta до Os, т. е. на металлы, для которых достаточно характерны степени окисления +4 и +5.

Получают промежуточные галогениды, как правило, посредством контролируемого термического разложения или восстановления высших галогенидов, т. е., в принципе, тем же способом, что и низшие галогениды.

По структуре и физическим свойствам промежуточные галогениды отличаются довольно большим разнообразием: от тугоплавких, нелетучих ZrF_4 и HfF_4 (температуры плавления 910 и 1025°C соответственно) с кристаллическими решетками, близкими к ионным, в которых координационное число металла равно восьми, до легкоплавких ReF_5 (48°C) и MoF_5 (67°C), имеющих молекулярную кристаллическую решетку, построенную из тетрамеров (например, MoF_5) (см. рис. 32.2).

Переход вправо по рядам от Zr и Hf, имеющих электроотрицательность 1,2, к Nb и Ta с электроотрицательностями 1,3 и 1,4 соответственно и далее приводит к тому, что даже тетрафториды, для которых можно было бы ожидать наибольшей степени ионности, не образуют ионных структур. Одним из определяющих моментов становится стремление атома тяжелого переходного металла к октаэдрическому окружению и образованию ковалентных связей с участием d -электронов. В частности, NbF_4 — это диамагнитное соединение, в котором $4d^1$ -электроны Nb(IV) спариваются друг с другом при образовании связей Nb—Nb. Подобным же образом построены и другие тетрагалогениды ниобия и тантала, легко гидролизующиеся и, в отличие от NbF_4 , обладающие заметной летучестью.

Пентагалогениды тяжелых переходных металлов — типичные ковалентные соединения с молекулярными кристаллическими решетками. Они легкоплавки, довольно летучи. Многие структуры твердых фторидов MF, (M = Nb, Ta, Mo, Tc, Ru, Os) построены из тетрамеров с одиночными фторидными мостиками (см. рис. 32.2), в которых реализуется октаэдрическое окружение металла.

Другие пентагалогениды также склонны к полимеризации в твердом состоянии; чаще всего — это димеры с двойными галогенными мостиками, представляющие собой два октаэдра, соединенные общим ребром (рис. 32.4). Переход от структур с одинарным фторидным мостиком к структурам с двойными мостиками связан с размерами галогенидных атомов: только в случае маленького атома фтора структуры с линейными фрагментами M—Гал—M остаются устойчивыми.

Пентагалогениды тяжелых переходных металлов, как правило, растворимы в органических растворителях, например диэтиловом эфире,

сероуглероде и четыреххлористом углероде. При соприкосновении с водой они быстро гидролизуются

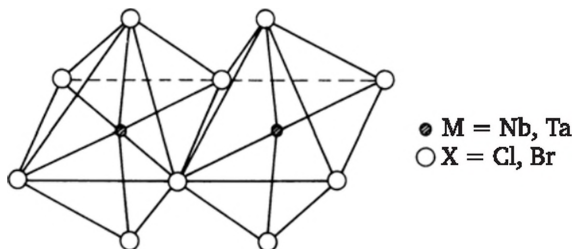
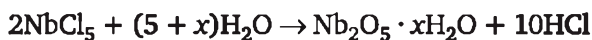
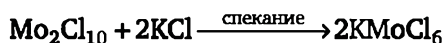


Рис. 32.4. Структура $(\text{MX}_5)_2$

Пентагалогениды проявляют свойства кислот Льюиса, что, в частности, объясняет их склонность к образованию гексагалогенидных комплексов:



Пентахлориды ниобия и тантала применяются в качестве катализаторов в реакциях алкилирования или ацилирования ароматических соединений (реакции Фриделя — Крафтса) и в процессах полимеризации алкинов.

В целом, как мы видим, галогениды тяжелых переходных металлов представляют обширный класс реакционноспособных соединений, свойства которых закономерным образом связаны с природой связей М—Гал. Многие из них находят практическое применение как промежуточные продукты в синтезах разнообразных соединений переходных металлов и получении порошкообразных металлов. Летучие соединения применяются при рафинировании металлов, разделении их изотопов, при осаждении металлов и сплавов из газовой фазы, для нанесения покрытий и для других целей. Среди галогенидов наименьшей термической устойчивостью отличаются иоди́ды, поэтому они позволяют перейти к соответствующему металлу без применения восстановителей, просто путем термического разложения иодида. Термическое разложение галогенидов вольфрама до металла при высокой температуре лежит в основе долговечности ламп накаливания с галогенным наполнением. Наличие небольшого количества галогена, например иода, в баллоне лампы обеспечивает при ее работе образование летучих галогенидов типа WI_4 в области умеренных температур. На самой же нити идет постоянное их разложение с образованием свободного вольфрама, который «ремонтирует» нить наиболее интенсивно на самых тонких и, следовательно, горячих ее участках — там, где она «собирается» перегореть.

32.6. Химия водных растворов. Изо- и гетерополианионы

В этом разделе мы остановимся лишь на тех отдельных моментах химии водных растворов тяжелых переходных элементов, которые принципиально отличают ее от химии переходных элементов первого ряда. Предварительно отметим, что общие заключения о кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойствах различных форм в зависимости от положения металла в ряду и степени его окисления, конечно, остаются в силе. Конкретная информация о важнейших химических формах в растворе и твердом состоянии и соответствующие стандартные потенциалы приведены в приложении II.

Сопоставление приложений I и II обнаруживает и определенные различия в «водной» химии тяжелых и легких переходных элементов, упомянутые в начале этой главы. Первое различие касается склонности тяжелых переходных металлов к более высоким степеням окисления. Так, производные V(V), Cr(VI), Mn(VII), Mn(VI), Mn(IV) обладают сильными окислительными свойствами, в то время как их аналоги Nb(V) и Ta(V), Mo(VI) и W(VI) совсем не несут окислительных свойств, а производные технеция и рения — это гораздо более слабые окислители, чем их марганцовые аналоги.

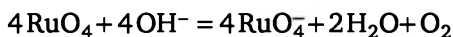
Тетраоксиды рутения и осмия не имеют аналогов среди соединений железа. Эти оксиды представляют собой сильные окислители, причем RuO_4 , как следует из приложения II, — более сильный окислитель, чем OsO_4 . В щелочных водных растворах тетраоксида осмия образуется ион $[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]^{2-}$, т. е. тетраоксид осмия выступает в качестве кислоты, но кислоты слабой, так как положение равновесия



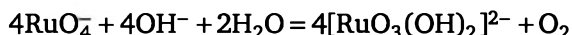
в нейтральной и кислой средах смещено влево полностью. При нагревании дигидроксотетраоксоосмат(VIII)-ион восстанавливается до соединения осмия(VI):



Тетраоксид рутения вступает в окислительно-восстановительное взаимодействие со щелочью уже при комнатной температуре, и при этом сохраняется тетраэдрическое окружение атома рутения. На первой стадии процесса образуется рутенат(VII)



который далее восстанавливается до устойчивого рутената(VI)



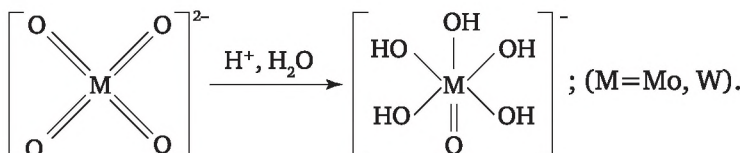
Следующее различие между тяжелыми и легкими переходными элементами относится к катионным формам в водных растворах. Обычный

для первого переходного ряда аквакомплекс $[M(H_2O)_6]^{2+}$ имеет значение во втором и третьем рядах как устойчивая форма лишь в химии кадмия и ртути.

Еще одна важная и интересная особенность тяжелых переходных металлов заключается в их склонности к образованию полиядерных соединений. Эту особенность можно проиллюстрировать на примере элементов шестой группы. Хром(VI), так же как молибден(VI) и вольфрам(VI), в щелочной среде образует тетраэдрический оксоанион MO_4^{2-} . Как отмечено в параграфе 31.7, при подкислении хроматный ион способен димеризоваться с образованием дихромат-иона $Cr_2O_7^{2-}$, однако склонность хрома к полимеризации этим и исчерпывается. В случае растворов молибдатов и вольфраматов дело обстоит значительно сложнее.

Тетраэдрические ионы ортомолибдатов и вольфраматов содержат прочные кратные связи $M=O$; π_{d-p} -связи этих металлов с кислородом более прочны, чем у хрома, из-за большей радиальной протяженности их d -орбиталей и большего их перекрывания с p -орбиталями кислорода. Такие кратносвязанные атомы кислорода с большим трудом протонируются и переходят в гидроксо-ионы, связанные с атомом металла одинарной связью. Отметим, что склонность к протонированию не характерна и для так называемых молибденовой и вольфрамовой кислот — твердых веществ, выделяемых из сильноокислых растворов и представляющих собой гидратированный оксид, в котором протоны локализованы не у атомов кислорода, связанных с металлом, а у молекул воды.

При достаточном подкислении щелочных растворов ортомолибдатов и вольфраматов все же происходит протонирование одного из кислородных атомов, что ведет к существенным структурным изменениям — в отличие от хрома, тетраэдрическая координация атома металла не сохраняется, его координационное число повышается до шести за счет присоединения двух молекул воды



Ионы $[MO(OH)_5]^-$ легко полимеризуются с образованием в растворе различных полианионов, в которых сохраняется октаэдрическое окружение атомов металла кислородными атомами. Формы полианионов несколько различны для молибдена и вольфрама и зависят от pH и концентрации раствора.

Для молибдена наиболее характерны пара- и октамолибдат-ионы $[Mo_2O_{24}]^{6-}$ и $[Mo_8O_{26}]^{4-}$, а для вольфрама — ионы паравольфрамат A $[HW_6O_{21}]^{5-}$ и паравольфрамат Z $W_2O_{41}^{10-}$ и метавольфрамат $W_{12}O_{39}^{8-}$. Эти же ионы, иногда дополнительно протонированные, содержатся в кри-

сталлах различных солей — полимолибдатов и поливольфраматов, выделяемых из соответствующих растворов. Например, структура соли $\text{Na}_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ (рис. 32.5) состоит из 12 октаэдров WO_6 , объединенных в четыре группы из трех октаэдров каждая. Октаэдры соединены между собой вершинами, т. е. через общий атом кислорода, либо ребром, т. е. через два общих атома кислорода. Внутри подобных полимерных анионов имеются пустоты между отдельными октаэдрами MO_6 , они могут оставаться незанятыми, в таком случае мы имеем дело с изополианионами — полимерными анионами, построенными из атомов одного металла, в данном случае молибдена или вольфрама. Соответствующие кислоты, хорошо растворимые в воде, носят название изополикислот.

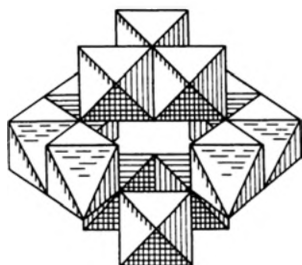


Рис. 32.5. Основа структуры поливольфраматов, содержащих 12 атомов вольфрама

Пустоты внутри полианионов могут быть заняты подходящими по размеру и электронному строению атомами, например P(V) , As(V) , Te(VI) и другими, в том числе атомами переходных металлов Co , Ni , Cu в различных состояниях окисления. Такие полианионы, включающие гетероатомы, носят название гетерополианионов. Примером гетерополианиона может служить $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, в центре которого находится тетраэдр PO_4 , а каждый из его кислородных атомов также входит в состав одной из четырех групп, состоящей из трех октаэдров WO_6 .

Способность кислых растворов вольфраматов щелочных металлов растворять кремниевую кислоту с образованием гетерополианионов вольфрамосиликатов типа $\text{H}_n[\text{SiW}_{12}\text{O}_{42}]^{(8-n)-}$ сыграла большую роль в образовании вольфрамовых месторождений и миграций вольфрама в природе. Гетерополисоединения находят применение при выделении антибиотиков, в качестве катализаторов при окислении олефинов и в других процессах органического синтеза. Образование гетерополисоединений используется в аналитической химии для обнаружения мышьяка, олова и сурьмы и для фотометрического определения рубидия, цезия, фосфора и других элементов.

Учитывая, что число гетероатомов превышает три десятка и что число изополианионов и их структур тоже велико, нетрудно представить себе огромное разнообразие гетерополисоединений только молибдена и вольфрама. Наряду с ними способностью к образованию изо-

и гетерополикислот и их солей обладают и другие тяжелые переходные металлы, в особенности ниобий и тантал. Таким образом, химия подобных соединений — это большой и сложный раздел координационной химии, активно развивающийся в настоящее время.

32.7. Комплексные соединения

Рассматривая химию водных растворов тяжелых переходных элементов, мы убедились, что аквакатионы для них значительно менее характерны, чем для легких переходных элементов.

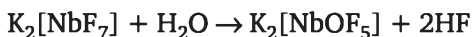
Склонность к образованию связей $M-M$, которую мы отмечали при анализе бинарных соединений тяжелых переходных металлов, проявляется и в их комплексах, среди которых заметную роль играют кластерные соединения.

Большая радиальная протяженность $4d$ - и $5d$ -орбиталей у тяжелых металлов приводит к тому, что энергетические эффекты поля лигандов у них более сильны, чем у переходных элементов первого ряда. В частности, практически все октаэдрические комплексы являются низкоспиновыми; более выражена инертность соединений, чаще встречаются плоскоквадратные комплексы.

Общая тенденция к образованию соединений с более высокими состояниями окисления металла ярко выражена и в комплексообразовании.

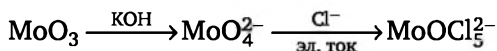
Все эти особенности, так же как и общие с соединениями переходных элементов первого ряда свойства комплексных соединений, мы проследим в кратком их обзоре в зависимости от числа d -электронов центрального иона.

Конфигурация d^0 соответствует высшим состояниям окисления элементов от иттрия до рутения и от лантана до осмия (за исключением лантаноидов). Для этих центральных ионов с высокими положительными зарядами известны относительно немногочисленные комплексы с сильноэлектроотрицательными лигандами донорного (σ или σ и π) типа, такими, как галогенидные ионы (в основном, F^- и Cl^-) или анионы, координированные через атом кислорода: OH^- , $C_2O_4^{2-}$ и т. п. Для комплексообразователей — элементов III—V групп — характерны высокие координационные числа, часто выше шести (например, $(NH_4)_3HfF_7$, Zn_2ZrF_8 , K_2NbF_7). Такие комплексные анионы, как правило, существуют в кристаллических солях. Под действием воды, особенно горячей, они частично или полностью гидролизуются, например,

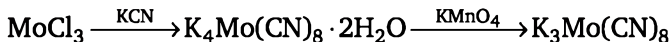


Для элементов VI—VIII групп более характерны октаэдрическая и тетраэдрическая координация. Примеры соответствующих кислородсодержащих соединений описаны в параграфе 32.6.

Комплексные соединения, содержащие тяжелые переходные металлы с электронной конфигурацией d^1 , во многом похожи на комплексы с конфигурацией d^0 . Они сравнительно немногочисленны и в ряде случаев также включают в качестве лигандов галогены, кислород и кислородсодержащие анионы. Например, для Mo(V) могут быть получены: оксопентахлоромолибдат — электровосстановлением молибдата по общей схеме



8-координационный цианокомплекс — окислением молибдата(IV)



и подобные им соединения.

В отличие от переходных элементов первого ряда, в котором конфигурация d^2 представлена целым рядом изоэлектронных ионов металлов IV—VIII групп с зарядами от +2 до +6, среди тяжелых переходных элементов с конфигурацией d^2 заметной склонностью к образованию устойчивых комплексов обладают лишь Mo(IV) и W(IV), Tc(V) и Re(V), Ru(VI) и Os(VI).

Mo(IV) и W(IV) не образуют устойчивых растворимых аква-, гидроксо- или оксо-ионов (см. приложение II), однако имеется определенное число их октаэдрических галогенидных комплексов в кристаллических решетках твердых солей, сохраняющих устойчивость в растворах лишь в присутствии избытка лигандов. Например, соли K_2MoCl_6 и K_2WCl_6 могут быть получены осторожным восстановлением MoCl_5 и WCl_6 в присутствии KCl или KI, а при восстановлении вольфрамов (VI) в соляно-кислой среде образуется комплекс $[\text{WCl}_5\text{OH}]^{2-}$, устойчивый в растворе. Растворимая в воде соль $\text{K}_2[\text{WCl}_5\text{OH}]$ не изменяется на воздухе.

Кроме подобных парамагнитных октаэдрических или псевдооктаэдрических соединений с двумя неспаренными электронами на t_{2g} -орбитали Mo(IV) и W(IV) образуют еще ряд диамагнитных комплексов с координационным числом восемь, например $\text{M}(\text{CN})_8^{4-}$ и их производные типа $\text{Mo}(\text{CN})_4(\text{OH})_4^{4-}$ или $\text{MoCl}_4(\text{OAsPh}_3)_4$. Диамагнетизм этих соединений связан с тем, что их структура менее симметрична, чем структура октаэдра или тетраэдра, относящихся к кубической симметрии. Это менее симметричное поле лигандов приводит к расщеплению d -уровня уже не на два, а на большее число подуровней, причем оба d -электрона оказываются на одной d -орбитали.

Комплексы Tc(V) и особенно Re(V) довольно многочисленны и хорошо изучены. Большинство из них диамагнитны и включают инертную группировку с кратными ковалентными связями $[\text{M}=\text{O}]^{3+}$, $[\text{O}=\text{M}=\text{O}]^+$ или $[\text{Re}=\text{N}]^{2+}$, например, $[\text{TcOCl}_5]^{2-}$, $\text{ReOCl}_3(\text{PR}_3)_2$, $[\text{TcO}_2\text{Py}_4]^+$, $[\text{NRe}(\text{CN})_4\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ и др.

Ru(VI) и Os(VI) также склонны к образованию комплексов с кратными связями $M=O$.

Комплексы с электронной конфигурацией d^3 способны образовывать Mo(III), W(III), Tc(IV) и Re(IV). Производные Mo(III) и W(III), как правило, обладают сильными восстановительными свойствами. Например, при электролитическом восстановлении молибдата(VI) в концентрированной соляной кислоте можно получить комплексы $[MoCl_6]^{3-}$ и $[MoCl_5(H_2O)]^{2-}$, легко окисляющиеся кислородом в отсутствие восстановителя. Введение π -акцепторных лигандов стабилизирует комплексы Mo(III) и W(III); например, $[Mo(Phen)_3]^{3+}$ или $[W(CO)_3(Diars)Br_2]^+$ устойчивы на воздухе.

Tc(IV) и Re(IV) образуют довольно много галогенидных или галогенсодержащих комплексов с координационным числом шесть, например, $MGal_6^{2-}$ (Гал = F, Cl, Br, I), $TcCl_4(Dipy)$, $ReCl_4(Diars)$ и др. Гексагалогенидные анионы не проявляют сильных окислительных или восстановительных свойств, но склонны к гидролизу. Например, из гидролизированных растворов $K_2[TcCl_6]$ выделен в твердом виде $K_2[Tc(OH)Cl_5]$.

Электронной конфигурацией d^4 обладают Mo(II), W(II), Tc(III), Re(III) и Ru(IV), Os(IV). В водных растворах производные молибдена(II) и вольфрама(II) не существуют, однако некоторые из них могут быть стабилизированы за счет образования кластеров со связями металл—металл. Так, при действии калийной щелочи на «дихлорид» молибдена Mo_6Cl_{12} образуется соль $K_2[Mo_6Cl_8(OH)_6]$. Аналогичные, очень устойчивые кластерные группировки с октаэдрическим скелетом M_6 сохраняются в ряде галогенсодержащих комплексов молибдена и вольфрама.

Для технеция(III) и рения(III), а также рутения(IV) и осмия(IV) известны в основном кислород- и галогенсодержащие комплексы. Гексагалогенидные комплексы представляют собой моноядерные октаэдрические ионы, склонные к гидролизу. В частности, желтый $[RuF_6]^{2-}$ в водном растворе медленно, а при нагревании быстро темнеет из-за гидролиза, который в конечном итоге приводит к образованию гидратированного диоксида рутения $RuO_2 \cdot xH_2O$. При восстановлении тетраоксидов рутения и осмия в присутствии водных растворов галогенидов образуются диамагнитные димерные комплексы, содержащие линейные группировки $M-O-M$, например $[Cl_5RuORuCl_5]^{4-}$.

Конфигурация d^5 представлена в основном центральными ионами рутения(III) и осмия(III), родия(IV) и иридия(IV). Все они образуют низкоспиновые октаэдрические комплексы. Наиболее устойчивы и многочисленны производные Ru(III), который способен образовывать комплексы с самыми разнообразными лигандами — галогенидными, гидроксо- и другими кислородсодержащими ионами, аммиаком и различными аминами, фосфинами, арсинами, оксидом углерода и др.

Для Os(III) известно меньше комплексов, чем для Ru(III), но также с самыми разнообразными лигандами.

Rh(IV) и Ir(IV), обладающие более сильным электростатическим полем, представляют собой типичные жесткие акцепторы и образуют в основном

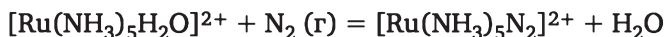
галогенидные комплексы, а также соединения с лигандами, координированными через атом кислорода,— оксалатом, сульфатом и т. п.

Конфигурация d^6 , как и в случае легких переходных металлов, порождает большое число устойчивых и инертных комплексов. Практически все они представляют собой соединения платиновых металлов — рутения(II) и осмия(II), родия(III) и иридия(III), палладия(IV) и платины (IV), практически все диамагнитны, и почти во всех случаях координационное число равно шести.

В октаэдрическом поле лигандов реализуется низкоспиновая электронная конфигурация t_{2g}^6 , отличающаяся максимальной энергией стабилизации полем лигандов.

Двухзарядные аквакатионы рутения и осмия не отличаются устойчивостью по отношению к окислению (а Ru^{2+} — к диспропорционированию, см. приложение II), однако большинство лигандов с более сильным полем, чем у молекул воды, в достаточной степени стабилизирует их. Особенно устойчивы соединения $Ru(II)$ и $Os(II)$ с лигандами π -акцепторного типа, так как низкое состояние окисления металла способствует переносу d_{π} -электронов на вакантные орбитали лигандов.

Интереснейшими соединениями такого типа являются комплексы рутения, осмия и других металлов с молекулярным азотом. Первым в 1965 г. был получен комплекс $[Ru(NH_3)_5N_2]^{2+}$ при взаимодействии $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ с гидразином в водном растворе, которое авторы этой работы Аллен и Зеноф проводили с целью получения $[Ru(NH_3)_6]^{2+}$. В дальнейшем комплекс $[Ru(NH_3)_5N_2]^{2+}$ был получен по очень простой реакции замещения



В этом и других комплексах $Ru(II)$ и $Os(II)$ молекула азота связана с металлом одним концом, как CO в карбонильных комплексах. Группировка $M-N-N$ практически линейна, молекула N_2 выступает в качестве слабого σ -донора за счет пары электронов на σ_p -связывающей орбитали (см. рис. 4.12) и слабого π -акцептора за счет вакантной разрыхляющей π^* -орбитали. Координация молекулярного азота в определенной степени стабилизирует комплекс по отношению к окислению, которое сопровождается количественным отщеплением N_2 . Комплексы $Ru(II)$ с молекулярным азотом являются единственным примером таких соединений, в которых азот удаётся восстановить до аммиака действием борогидрида. В принципе, эти процессы подобны процессам, происходящим при фиксации азота железо- и молибденсодержащим металлоферментом нитрогеназой, активный центр которой координирует N_2 ; далее координированный азот восстанавливается до аммиака, который удаляется из комплекса, в результате чего координационная позиция освобождается для повторной координации азота. К сожалению, эффективность суммарного процесса на рутении очень мала и явно недостаточна для промышленной фиксации азота.

Для родия окислительное состояние (III) наиболее характерно; Rh(III) образует комплексы с лигандами любого типа.

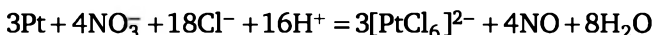
Иридий(III) несколько легче окисляется до иридия(IV), чем родий(III) до родия(IV) (см. приложение II). Ir(III) относится к мягким акцепторам и склонен к образованию комплексов с мягкими донорами, координированными, как правило, через атомы элементов третьего и последующих периодов: Cl, Br, I, S, P, As, Sb, а также с π -акцепторами, например CN^- и CO.

Палладий(IV) отличается довольно сильными окислительными свойствами, для него описано относительно немного комплексов преимущественно с лигандами донорного типа, не склонными к окислению — аминами, ионами фтора, хлора, брома, но не иода. Галогенокомплексы довольно легко гидролизуются водой, причем гидролиз хлоро- и бромосоединений в горячей воде сопровождается восстановлением центрального иона до Pd(II)



Аналогичные процессы идут при нагревании твердых солей $\text{M}_2^{\text{I}}\text{Pd Гал}_6$, Гал = Cl, Br.

Платина(IV) обладает менее выраженными окислительными свойствами, чем палладий(IV), и образует множество достаточно устойчивых комплексов с лигандами различных типов, в том числе комплексов с σ -связью платина—углерод. Наиболее известны комплексы $[\text{PtX}_6]^{2-}$, X = Cl, Br, I, SCN, SeCN; в частности, гексахлороплатинат(IV)-ион образуется при растворении платины в царской водке:



Из этого раствора легко может быть выделена при добавлении хлорида калия относительно малорастворимая соль K_2PtCl_6 желтого цвета.

Комплексные соединения ионов тяжелых переходных металлов с электронной конфигурацией d^7 крайне немногочисленны и не имеют существенного значения для химии этих элементов. Описаны лишь несколько комплексов Rh(II) и Ir(II) с координационными числами 4 и 5 и единичные малоустойчивые комплексы Pt(III).

Электронная конфигурация d^8 , представленная Rh(I), Ir(I), Pd(II), Pt(II) и Ag(III), Au(III), имеет большое значение для химии тяжелых переходных элементов.

Для родия и иридия окислительное состояние (I) почти столь же характерно, как состояние (III), хотя оба этих элемента не образуют устойчивых форм M(I), существующих в водных растворах. Комплексы Rh(I) и Ir(I) известны в основном для лигандов с π -акцепторной способностью — оксида углерода, олефинов, третичных фосфинов и арсинов; они также могут включать в качестве лиганда гидридный ион H^- . Большинство комплексов, как и следует ожидать для конфигура-

ции d^8 , имеет плоскую квадратную пространственную структуру, однако известно и несколько пятикоординационных соединений.

Многие плоские квадратные комплексы Rh(I) и Ir(I) представляют интерес как катализаторы в связи с возможностью следующих процессов. Во-первых, это обратимое присоединение пятого лиганда к квадратному комплексу. Например, при взаимодействии $RhCO(PPh_3)_2Cl$ с PPh_3 и гидразином в этиловом спирте образуется $HRhCO(PPh_3)_3$, способный обратимо отщеплять при нагревании фосфин. Этот гидридный комплекс обладает каталитической активностью при гидрировании этилена. Аналогичный иридиевый комплекс более устойчив, он может отщеплять фосфиновый лиганд фотохимически — под действием света.

Второй тип чрезвычайно важных для металлокомплексного катализа реакций — реакций окислительного присоединения и восстановительного элиминирования (от лат. исключать) — был открыт в 1962 г. при изучении комплексов $Ir(CO)(PPh_3)_3Hal$, $Hal = Cl, Br, I$, которые взаимодействуют с молекулярным водородом, присоединяя его и окисляясь до комплексов Ir(III) (рис. 32.6).

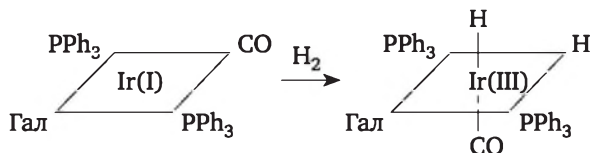


Рис. 32.6

Эта реакция, странная с точки зрения привычных представлений о водороде как сильном восстановителе, а никак не окислителе, была названа реакцией окислительного присоединения. Такие реакции играют важную роль во многих каталитических процессах, например в гомогенном гидрировании ацетиленов и олефинов молекулярным водородом.

Протекание реакций окислительного присоединения возможно при условиях:

- 1) высокой плотности d -электронов у атома переходного металла;
- 2) наличия двух дополнительных координационных мест в исходном комплексе;
- 3) наличия двух достаточно устойчивых состояний окисления металла, различающихся на две единицы.

Этим условиям отвечают квадратные комплексы не только Rh(I) и Ir(I), но и Pd(II) и Pt(II), а в качестве присоединяющегося и окисляющего реагента могут наряду с водородом выступать молекулы галогенов, галогеноводородов, алкилгалогениды и др.

Довольно часто окислительное присоединение обратимо; обратную реакцию принято называть восстановительным элиминированием. Его протекание составляет важную часть замкнутых каталитических циклов, обеспечивающую регенерацию катализатора, например, при гидрировании этилена на комплексах родия (рис. 32.7).

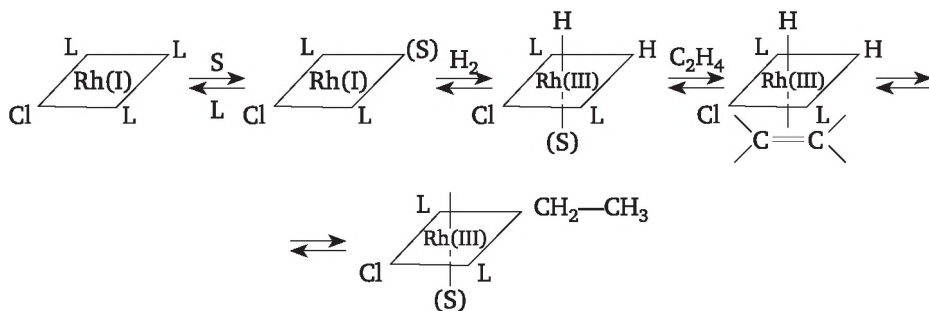


Рис. 32.7:

S — молекула растворителя, слабо координируемая; L — третичный фосфин

Вернемся теперь к общей характеристике комплексов с электронной конфигурацией d^8 и остановимся на Pd(II) и Pt(II). В целом палладий и платина очень близки по химическим свойствам, особенно же близки соединения M(II). Оба этих металла в состоянии окисления (II) ведут себя как типичные мягкие акцепторы и образуют многочисленные устойчивые комплексы, как правило, квадратной конфигурации с лигандами, координирующимися через мягкий донорный атом: P, As, Sb, S, Se и Te, а также с CN^- и непредельными углеводородами. Описано огромное число комплексов с азотсодержащими лигандами.

Комплексы палладия(II) умеренно лабильны, а комплексы платины (II) инертны. Образование различных изомеров (*цис*- или *транс*-) в реакциях замещения лигандов в комплексах Pt(II) послужило материалом для открытия и изучения взаимного влияния лигандов (см. параграф 30.7).

Серебро(III) и золото(III) образуют относительно немногочисленные соединения с ярковыраженными окислительными свойствами. Комплексы Au(III) более доступны, так как аквакатионы Au^+ (водн.) диспропорционируют в кислых водных растворах, и при действии достаточно сильных окислителей в кислых растворах образуются соединения Au(III). Например, при растворении золота в царской водке образуются анионы $AuCl_4^-$ с конфигурацией плоского квадрата



При осторожном выпаривании из такого раствора можно выделить желтое диамагнитное кристаллическое вещество $[H_3O][AuCl_4] \cdot 3H_2O$; при разбавлении раствора тетрахлороаурат(III)-анионы гидролизуются до $[AuCl_3OH]^-$.

Достаточно устойчивые комплексы тяжелых переходных металлов с электронной конфигурацией d^9 неизвестны, если не считать комплексов Ag(II), получающихся при окислении солей Ag(I) в растворе избытком ионов $S_2O_8^{2-}$ в присутствии аминов, например $[AgPy_4]^{2+}$, или продуктов замещения аминов кислородсодержащими лигандами, не обладающими восстановительными свойствами, такими, как HSO_4 , NO_3 , ClO_3 . Эти комплексы имеют конфигурацию плоских квадратов.

Контрольные вопросы

1. Исходя из электронного строения атомов, объясните изменения температур плавления металлов в рядах Cr—Mo—W и Zn—Cd—Hg (табл. 31.4 и 32.1).

2. Пользуясь приложением II, определите, какие переходные металлы второго и третьего рядов будут растворяться в азотной кислоте и напишите уравнения этих реакций.

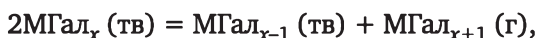
3. Запишите последовательно формулы всех высших оксидов переходных элементов второго ряда. Как будут в этом ряду меняться: 1) природа кристаллической решетки; 2) способность растворяться в воде, кислотах и щелочах (напишите уравнения реакций); 3) окислительные свойства (приведите примеры реакций)?

4. Молибдат и вольфрамат аммония при нагревании ведут себя подобно ванадату аммония, а не бихромату. Напишите уравнения реакций их разложения и сделайте вывод об окислительной способности H_2MoO_4 по сравнению с H_2CrO_4 .

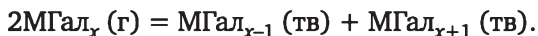
5. Могут ли существовать связи M—M в высших оксидах?

6. Рассмотрите, как меняются продукты прямого хлорирования металлов в рядах Sc—Y—La, Cr—Mo—W, Fe—Ru—Os.

7. Для химии галогенидов переходных металлов, особенно тяжелых, исключительно характерны реакции диспропорционирования типа



протекающие при повышенных температурах. Образование газообразного высшего галогенида приводит к увеличению энтропии и делает процесс возможным, несмотря на его эндотермичность. Исходя из характера кристаллических решеток и его изменения в зависимости от степени окисления металла, покажите, что указанный выше процесс более вероятен, чем, например, такой:



8. При взаимодействии гексахлорида вольфрама с раствором щелочи получается вольфрамат, а при аналогичной реакции ReCl_6 получается перренат ReO_4^- . В чем различие этих реакций и какой второй продукт, содержащий рений, получается во втором случае? Напишите уравнения этих реакций.

9. Галогениды тяжелых переходных металлов можно, в частности, условно разделить на четыре группы: 1) полимеры со связью M—M; 2) полимеры с галогенидными мостиками; 3) мономерные молекулярные соединения; 4) ионные кристаллы. Определите, к какой из этих групп относится каждый из следующих галогенидов:

YF_3 , NbCl_5 , PtF_6 , ZrI_4 , MoCl_2 , CdCl_2 , WBr_5 , TaF_5 , ReCl_3 , PdCl_2 , RuF_4 , Hg_2Br_2 .

Глава 33

ЛАНТАНОИДЫ И АКТИНОИДЫ

Пятнадцать элементов — лантан и лантаноиды — во многих формах периодической таблицы помещают в одну клетку, стоящую на пересечении III группы и шестого периода. Тем самым в какой-то степени подчеркивается химическая близость этих элементов. Она отмечена и в их названии — «лантаноиды» означает «подобные лантану».

Аналоги 15 лантаноидов в седьмом периоде — актиний и 14 следующих за ним элементов от тория до лоуренсия, хотя и называются «актиноиды», но значительно больше отличаются друг от друга, чем лантаноиды.

В этой главе мы сначала рассмотрим лантаноиды, сопоставив их с лантаном. Затем мы обратимся к более сложной химии актиноидов, которая имеет черты сходства не только с химией лантаноидов, но и с химией тяжелых переходных *d*-элементов, следующих за лантаном, — гафния и других, а также обладает совершенно оригинальными чертами, присущими только самим актиноидам.

33.1. Лантаноиды. Содержание в природе

Историческое название лантаноидов — редкоземельные элементы. Это название, часто употребляемое и сейчас, свидетельствует об относительно малой распространенности этих элементов в земной коре. Их содержание лежит на уровне 10^{-5} — $10^{-3}\%$ (табл. 33.1), причем в полном соответствии с идеями Менделеева заметно более распространены элементы с четными номерами.

Таблица 33.1

Характеристика лантаноидов

Атом- ный номер	Эле- мент	Содержание в земной коре, % (по массе)	Электронная конфигурация		Радиус иона M^{3+} , нм	Стандартный потенциал $E_{M^{3+}/M}^{\circ}$, В
57	La	$1,8 \cdot 10^{-3}$	[Xe]	$5d^1 6s^2$	0,104	–2,52
58	Ce	$4,5 \cdot 10^{-3}$		$4f^1 5d^1 6s^2$	0,102	–2,48
59	Pr	$7 \cdot 10^{-4}$		$4f^3 6s^2$	0,101	–2,47
60	Nd	$3,7 \cdot 10^{-3}$		$4f^4 6s^2$	0,100	–2,44

Окончание табл. 33.1

Атом- ный номер	Эле- мент	Содержание в земной коре, % (по массе)	Электронная конфигурация		Радиус иона M^{3+} , нм	Стандартный потенциал $E_{M^{3+}/M}^{\circ}$, В
61	Pm	—		$4f^5 6s^2$	0,098	–2,42
62	Sm	$7 \cdot 10^{-4}$		$4f^6 6s^2$	0,096	–2,41
63	Eu	$1,2 \cdot 10^{-4}$		$4f^7 6s^2$	0,095	–2,41
64	Gd	$8,0 \cdot 10^{-4}$		$4f^7 5d^1 6s^2$	0,094	–2,40
65	Tb	$4,3 \cdot 10^{-4}$		$4f^9 6s^2$	0,092	–2,39
66	Dy	$4,5 \cdot 10^{-4}$		$4f^{10} 6s^2$	0,091	–2,35
67	Ho	$1,7 \cdot 10^{-4}$		$4f^{11} 6s^2$	0,089	–2,32
68	Er	$3,3 \cdot 10^{-4}$		$4f^{12} 6s^2$	0,088	–2,30
69	Tm	$2,7 \cdot 10^{-5}$		$4f^{13} 6s^2$	0,087	–2,28
70	Yb	$3,3 \cdot 10^{-5}$		$4f^{14} 6s^2$	0,086	–2,27
71	Lu	$8 \cdot 10^{-5}$		$4f^{14} 5d^1 6s^2$	0,085	–2,25

Добыча лантаноидов из руд представляет собой сложную задачу, так как, во-первых, это — рассеянные элементы, а, во-вторых, в природе они обычно встречаются совместно, при этом разделение их затруднено большим химическим сходством.

Это обстоятельство наложило отпечаток и на историю открытия лантаноидов: сначала в конце XVIII и в начале XIX вв. были выделены две «земли» — иттриевая и цериевая, содержащие, как предполагали в то время, по одному новому элементу. Однако в период до 1907 г. в результате кропотливой работы многих химиков каждая из этих земель была многократно разделена на отдельные составляющие, и в целом из них было выделено 14 редкоземельных элементов — лантан и 13 лантаноидов. Последний лантаноид — прометий — был получен искусственно (выделен в 1947 г. из продуктов деления урана в ядерном реакторе).

В настоящее время лантаноиды разделяют посредством ионообменной хроматографии — физико-химического метода, основанного на различной скорости вымывания катионов, адсорбированных на активной поверхности, путем перевода их в растворимые комплексы. Иногда для этой цели также применяется экстракция — селективное извлечение отдельных компонентов из раствора растворителем, не смешивающимся с исходным (см. параграф 10.2).

33.2. Строение атомов и причины сродства лантаноидов

Вернитесь, пожалуйста, к рис. 3.11. Как Вы видите, для лантаноидов характерна близость одноэлектронных уровней $6s$, $5d$ и $4f$, причем в области атомных номеров приблизительно от 55 до 60 все три уровня

сливаются, поэтому мы даже не можем на основании этого рисунка точно предсказать электронные конфигурации соответствующих элементов. Наблюдаемые экспериментально конфигурации приведены в табл. 33.1.

Подобно лантану все лантаноиды сравнительно легко теряют три электрона, переходя в трехзарядные катионы. Ион La^{3+} имеет замкнутую электронную оболочку ксенона, ионы остальных лантаноидов содержат сверх этой оболочки от одного (Ce^{3+}) до 14f-электронов, которые лишь в очень малой степени можно рассматривать как валентные; по радиальному распределению они в большей мере относятся к остову. По этой причине можно считать, что все лантаноиды, включая лантан, обладают тремя валентными электронами. По мере движения по периоду от лантана к лютецию постепенно растет эффективный заряд атома и уменьшается его размер — происходит лантаноидное сжатие. Это явление сказывается также и на радиусах ионов M^{3+} (см. табл. 33.1). По отношению заряда к радиусу, лежащим в диапазоне 2,8—3,5, ионы лантаноидов близки к такому активному металлу, как магний ($Z/r = 3,0$). Электроотрицательность лантаноидов лежит в пределах от 1,0 до 1,2; по этому признаку они близки к щелочноземельным металлам — кальцию (1,1) и стронцию (1,0).

Таким образом, строение атомов лантаноидов предопределяет большое химическое сходство этих элементов, их типично металлический характер и высокую химическую активность, несколько спадающую вдоль периода по мере уменьшения размера атомов. Основная, у большинства элементов практически единственная, степень окисления в соединениях +3, однако повышенная устойчивость замкнутых или полузаполненных электронных оболочек приводит к стабилизации степеней +2 у европия (f^7) и иттербия (f^{14}) и +4 у церия ($f = [\text{Xe}]$) и тербия (f^7).

33.3. Лантаноиды. Простые вещества и соединения

Лантаноиды в виде простых веществ представляют собой серебристо-белые блестящие металлы, быстро тускнеющие на воздухе, довольно тяжелые и тугоплавкие. Все характеристики, зависящие от прочности связи в простых веществах, изменяются по периоду немонотонно. Как видно из кривых зависимости плотности и температуры плавления металла от атомного номера (рис. 33.1), на фоне общего упрочения связей заметны два локальных минимума, приходящихся на европий и иттербий. Эти минимумы объясняются тем, что атом европия склонен сохранять полузаполненную 4f-оболочку (f^7), а атом иттербия — заполненную (f^{14}); при этом оба они поставляют на образование связей в металле лишь по два электрона ($6s^2$), в то время как остальные лантаноиды способны делокализовать по три валентных электрона. Общая же тенденция к упрочению связей вдоль периода сопряжена с ростом эффективного заряда и уменьшением размера атомов.

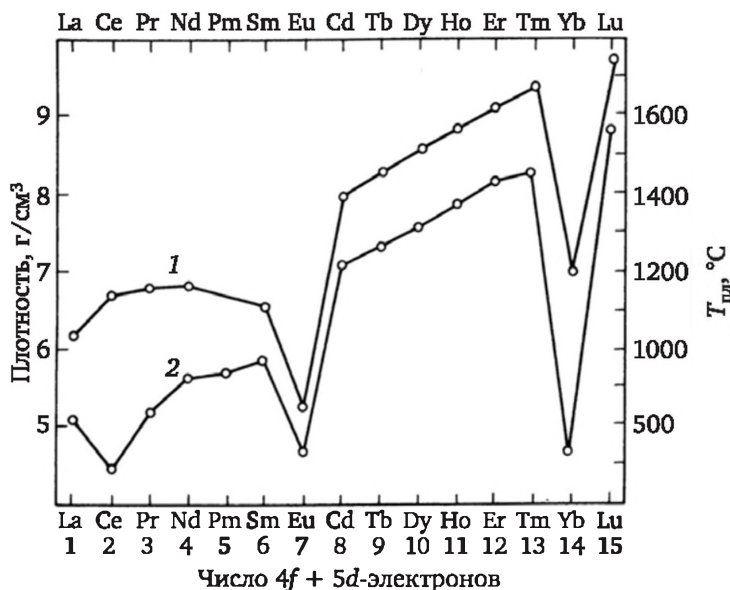


Рис. 33.1. Плотность (1) и температура плавления (2) лантаноидов

Лантаноиды — химически очень активные металлы, сильные восстановители. Они взаимодействуют с водой, легче — с горячей, растворяются в обычных кислотах и нерастворимы в щелочах. Стандартные потенциалы $E_{M^{3+}/M}^{\circ}$ всех лантаноидов ниже -2 В (см. табл. 33.1). От лантана к лютецию потенциалы монотонно и очень незначительно повышаются от $-2,52$ до $-2,25$ В, это повышение идет параллельно снижению радиусов ионов M^{3+} и, соответственно, повышению энергии их гидратации.

Аквакатионы $[M(H_2O)_n]^{3+}$ содержат во внутренней сфере более шести молекул воды, например $[Nd(H_2O)_9]^{3+}$. Склонность их к гидролизу растет от лантана к лютецию.

Гидроксиды лантаноидов $M(OH)_3$ выпадают из растворов их солей при действии щелочей в виде студенистых осадков. Их растворимость монотонно уменьшается по периоду, произведение растворимости гидроксида лантана составляет 10^{-19} , церия — $1,5 \cdot 10^{-20}$ и лютеция — $2,5 \cdot 10^{-24}$. При осторожном обезвоживании гидроксидов $M(OH)_3$ образуются достаточно устойчивые оксиды — гидроксиды $MO(OH)$.

Лантаноиды непосредственно взаимодействуют практически со всеми неметаллами. Они горят в атмосфере кислорода при нагревании примерно до 300°C , образуют карбиды MC_2 , нитриды MN , сульфиды и теллуриды.

Благодаря высоким экзотермическим тепловым эффектам образования соединений лантаноидов эти металлы успешно применяются в качестве присадок к сталям, очищающих стали от серы и газов. Эти присадки также улучшают механические свойства и повышают жаропрочность сталей.

С водородом лантаноиды реагируют при 300—400°C, образуя гидриды MH_2 , а также гидриды переменного состава от MH_2 почти до MH_3 в зависимости от давления водорода, при котором ведется синтез. И ту, и другую предельную форму гидридов можно рассматривать как производную от кристаллической решетки из атомов металла; в MH_2 в плотной упаковке металла маленькие атомы водорода занимают тетраэдрические пустоты, а в MH_3 — еще и октаэдрические. Все гидриды лантаноидов химически очень активны, они являются сильнейшими восстановителями — разлагают воду, энергично реагируют с кислородом и галогенами.

С кислородом лантаноиды образуют весьма устойчивые оксиды M_2O_3 . Многие из них окрашены и применяются в оптике при изготовлении стекол для светофильтров; например, добавка Nd_2O_3 окрашивает стекла в фиолетовый цвет, Pr_2O_3 — в зеленый. Все оксиды имеют, как и следовало ожидать для активных металлов, исключительно основной характер.

Из низших оксидов MO , имеющих структуру поваренной соли, наиболее устойчивы SmO , EuO и YbO . Из высших — MO_2 — легче всего образуется CeO_2 , несколько труднее PrO_2 . Известен также оксид состава Tb_4O_7 — по существу, смешанный оксид $Tb(III)$ и $Tb(IV)$ $Tb_2O_3 \cdot 2TbO_2$.

Трифториды лантаноидов практически нерастворимы в воде. Энергия кристаллических решеток остальных тригалогенидов значительно меньше, и они растворимы. Из раствора они кристаллизуются с шестью или семью молекулами воды. С кристаллизационной водой также выделяются оксалаты, нитраты, нитриты и сульфаты, что свидетельствует об определенной склонности ионов лантаноидов к комплексообразованию. Наиболее устойчивы хелатные комплексы с лигандами, координированными через кислород.

Таким образом, химия лантаноидов — это в основном химия их трехзарядных ионов. Немногочисленные соединения лантаноидов в состоянии окисления (IV) отличаются сильными окислительными свойствами. Даже наиболее устойчивый $Ce(IV)$ медленно разлагает воду с выделением кислорода, $E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^\circ$ в растворе хлорной кислоты составляет 1,70 В, а потенциал Pr^{4+}/Pr^{3+} по оценке близок к 3 В.

Из соединений $M(IV)$ кроме CeO_2 довольно устойчивы фториды — CeF_4 , PrF_4 , TbF_4 — конечно, в отсутствие влаги.

Соединения $M(II)$, также немногочисленные, представляют собой сильные восстановители. Потенциалы $E_{M^{3+}/M^{2+}}^\circ$ ниже нуля, соответственно Sm^{2+} (водн.) ($E^\circ = -1,55$ В) и Yb^{2+} (водн.) ($-1,15$ В) быстро восстанавливают воду, а Eu^{2+} (водн.) ($-0,43$ В) — медленно, но этот ион легко окисляется кислородом воздуха.

В целом химическое поведение лантаноидов полностью соответствует поведению активных электроположительных металлов, замечательной особенностью которых является их тесное сходство. По периоду

свойства соединений меняются монотонно в соответствии с постепенным уменьшением радиусов ионов M^{3+} . Валентная роль 4f-электронов проявляется мало; в частности, она сказывается на устойчивости немногочисленных соединений $M(IV)$ и $M(II)$.

33.4. Актиноиды. Получение. Строение атомов

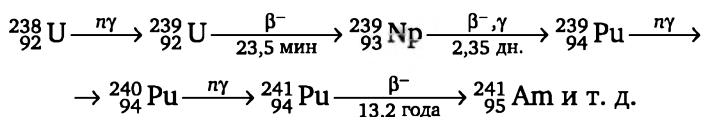
Актиноиды — ближайшие аналоги лантаноидов, однако различия между этими семействами элементов весьма значительны, они затрагивают не только электронные оболочки, но и ядра атомов. Все изотопы актиноидов радиоактивны. В связи с этим они сразу же после открытия явления радиоактивности (см. параграф 3.1) привлекли к себе устойчивый интерес не только химиков, но и физиков, занимающихся проблемами превращения массы в энергию. Интенсивное изучение этих элементов привело за короткое время к получению огромного фактического материала по их весьма сложному химическому поведению, несмотря на то, что многие из них удалось получить лишь в количестве нескольких миллиграммов или даже нескольких атомов. Были также сделаны важнейшие теоретические обобщения в области ядерной физики, послужившие основой для создания ядерного оружия и ядерной энергетики — наиболее важных и, к сожалению, наиболее опасных достижений человечества в середине XX в. Огромное практическое значение актиноидов как ядерного взрывчатого вещества и ядерного горючего дополнительно стимулировало их исследование и, в частности, привело к созданию специальных методов работы с практически невесомыми количествами высоко радиоактивных веществ.

К наиболее долгоживущим изотопам актиноидов принадлежат некоторые изотопы тория и урана; в частности, период полураспада ^{232}Th составляет $1,4 \cdot 10^{10}$, а ^{238}U — $4,5 \cdot 10^9$ лет. Эти элементы не успели полностью распасться за время существования Земли и встречаются в природе в значительных количествах в основном в виде оксидов ThO_2 , U_3O_8 , UO_2 или солей Th(IV) и U(VI) . В минералах, содержащих торий и уран, естественно, встречаются и продукты их распада — актиний и протактиний.

Остальные актиноиды — от нептуния ($N^{\circ} 93$) до лоуренсия ($N^{\circ} 103$) — были получены искусственным путем посредством ядерных реакций в период с 1940 по 1961 гг. усилиями различных групп исследователей, в основном в США, а также в СССР. Основной способ синтеза трансурановых¹ элементов — бомбардировка ядер тяжелых элементов нейтронами или ядрами легких элементов, за которой следует соответствующая цепочка распада получаемых радиоактивных ядер. Например,

¹ Или заурановых — стоящих в периодической таблице после урана.

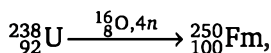
бомбардировка нейтронами ^{238}U и получающегося плутония приводит к следующим превращениям:



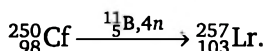
Здесь над стрелкой указан вид ядерных превращений ($n\gamma$ — захват нейтрона, сопровождаемый испусканием γ -кванта; β^- — β -распад), а под стрелкой — период полураспада изотопа.

Подобным образом получают значительные количества (тонны) некоторых искусственных элементов. Отметим, что их практическое применение не ограничивается получением больших количеств энергии за счет реакции деления ядер. При радиоактивном α -распаде ^{238}Pu выделяется относительно небольшая энергия, но поскольку его период полураспада составляет 90 лет, а от α -лучей очень легко защититься, то он представляет очень удобный стабильный и экологически чистый автономный источник энергии для автоматических устройств, работающих в космосе, на метеостанциях и даже вживляемых в человеческий организм.

Более тяжелые трансамерициевые элементы получают, бомбардируя ядра плутония, америция, кюрия, урана и т. п. ядрами ^4He (α -частицы), $^{11}_5\text{B}$, $^{12}_6\text{C}$, $^{14}_7\text{N}$, $^{16}_8\text{O}$ и даже $^{22}_{10}\text{Ne}$. Так, сотый элемент — фермий — может быть получен по реакции



а самый тяжелый актиноид — лоуренсий — по реакции



В принципе, подобными способами получают и более тяжелые элементы.

Наряду с радиоактивностью всех изотопов другим важным отличием актиноидов от лантаноидов является значительно большая способность $5f$ -электронов принимать участие в образовании ковалентных связей, способность, обусловленная большей радиальной протяженностью $5f$ -орбиталей по сравнению с $4f$ -орбиталями.

Следствием энергетической близости $5f$ -, $6d$ -, $7s$ - и $7p$ -уровней, а также повышенной способности $5f$ -электронов к образованию химических связей является большое разнообразие состояний окисления у актиноидов и общее стремление их к реализации высоких состояний окисления (табл. 33.2). Из таблицы видно, что по набору состояний окисления актиноиды имеют черты сходства и с d -элементами — число состояний окисления и высшее состояние (+7) проходят через максимум, и с лантаноидами — почти у всех актиноидов устойчиво состояние +3. Радиусы ионов M^{3+} у актиноидов близки к радиусам соот-

ветствующих лантаноидов и также монотонно уменьшаются с ростом атомного номера.

Таблица 33.2

Характеристика актиноидов

Элемент	Электронная конфигурация атома		Состояния окисления*	Радиус иона M^{3+} , нм	Стандартный потенциал $E_{M^{3+}/M}^0$, В	Плотность металла, г/см ³	$T_{пл}$ металла, °С
Ac	[Rn]	$6d17s^2$	3	0,107	-2,6	10,1	≈ 1050
Th		$6d^27s^2$	(3), <u>4</u>	0,105	-1,90	11,7	1750
Pa		$5f^26d17s^2$, $5f^16d^27s^2$	(3), 4, <u>5</u>	0,103	—	—	—
U		$5f^36d17s^2$	3, 4, 5, <u>6</u>	0,101	-1,78	19,0	1134
Np		$5f^57s^2$, $5f^46d17s^2$	3, 4, <u>5</u> , 6, (7)	0,099	-1,82	20,4	637
Pu		$5f^6s^2$	3, <u>4</u> , 5, 6, 7	0,097	-2,03	19,8	640
Am		$5f^77s^2$	2, <u>3</u> , (4), 5, 6, (7)	0,096	-2,31	13,7	1180
Cm		$5f^76d17s^2$	<u>3</u> , 4, (5), 6	0,095	-2,69	19,3	1340
Bk		$5f^86d17s^2$, $5f^97s^2$	<u>3</u> , 4	0,094	-2,40	14,8	986
Cf		$5f^{10}7s^2$	2, <u>3</u> , 4	0,096	—	15,0	900
Es		$5f^{11}7s^2$	2, <u>3</u>	0,095	—	8,8	860
Fm		$5f^{12}7s^2$	2, <u>3</u>	0,094	—	—	—
Md		$5f^{13}7s^2$	1, 2, <u>3</u>	0,093	—	—	—
No		$5f^{14}7s^2$	2, <u>3</u>	0,093	—	—	—
Lr		$5f^{14}6d17s^2$, $5f^{14}7s^27p^1$	3	0,092	—	—	—

* В скобках приведены малоустойчивые состояния, подчеркнуты наиболее распространенные.

33.5. Химия актиноидов

Химия актиноидов составляет громадный раздел современной неорганической химии, и здесь мы лишь кратко рассмотрим некоторые основные ее положения. Многообразие состояний окисления и соответственно многообразие возможных форм соединений и окислительно-восстановительных процессов дополняются и осложняются возможностью протекания радиационно-химических реакций, т. е. реакций, идущих под воздействием радиоактивных излучений. Напри-

мер, высокоактивные препараты америция не только светятся в темноте, но и разлагают воду на радикалы Н и ОН, которые мгновенно вступают в дальнейшие взаимодействия.

Актиноиды в виде простых веществ, как и лантаноиды, представляют собой типичные металлы, плавящиеся приблизительно в той же области температур, что и лантаноиды, но несколько более тяжелые (см. табл. 33.2). Эти металлы химически весьма активны, в компактном состоянии они медленно окисляются на воздухе, а в мелкораздробленном — пирофорны и легко реагируют с большинством неметаллов. С водой многие металлы реагируют с выделением водорода. Практически не взаимодействуют с водой торий и протактиний, не образующие устойчивых ионов M^{3+} (водн.), и нептуний, хотя все потенциалы восстановления $M(III)$ или $M(IV)$ до металла отрицательны и в основном близки к соответствующим потенциалам лантаноидов. Все актиноиды растворяются в кислотах.

Характер взаимодействия актиноидов с водородом примерно такой же, как и лантаноидов. Гидриды актиноидов представляют интерес как удобные исходные материалы для дальнейших синтезов. Термическое разложение гидридов — удобный способ получения порошкообразных металлов.

Галогениды актиноидов отличаются большим разнообразием и составляют обширный класс соединений (табл. 33.3). Их формы и свойства могут быть успешно интерпретированы на основании закономерностей, выявленных нами на примере галогенидов переходных элементов первого ряда (см. параграф 31.6). Так, число фторидов превосходит число любых других галогенидов, высшие формы представлены фторидами, а низшие — иодидами. Низшие галогениды представляют собой тугоплавкие нелетучие соединения (например, температура плавления UF_3 составляет $1495^\circ C$, CmF_3 — $1679^\circ C$), а высшие — летучие соединения (например, UF_6 возгоняется при $56,5^\circ C$, NpF_6 плавится при $54,9^\circ C$ и кипит при $55,2^\circ C$).

Таблица 33.3

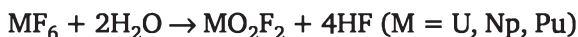
Важнейшие галогениды актиноидов $MGal_n$

Элемент	Значение n в формуле $MGal_n$			
	фториды	хлориды	бромиды	йодиды
Ac	3	3	3	—
Th	4	4	4	3, 4
Pa	4	4	—	—
U	3, 4, 5, 6	3, 4, 5, 6	3, 4	3, 4
Np	3, 4, 5, 6	3, 4	3, 4	3
Pu	3, 4, 6	3	3	3
Am	3, 4	3	2, 3	2, 3

Элемент	Значение n в формуле $M\text{Гал}_n$			
	фториды	хлориды	бромиды	йодиды
Cm	3, 4	3	3	3
Bk	3, 4	3	3	3
Cf	3, 4	3	2, 3	2, 3
Es	3	3	3	3

Летучесть UF_4 сыграла важную роль в создании первых атомных бомб: американская технология отделения первой ядерной взрывчатки — изотопов ^{235}U от основного природного изотопа ^{238}U — была основана на различии в скорости диффузии газообразных $^{233}\text{UF}_6$ и $^{235}\text{UF}_6$.

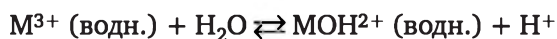
Химические свойства галогенидов актиноидов также в главных чертах похожи на свойства галогенидов переходных элементов. Например, склонность к гидролизу возрастает при переходе от фторидов к йодидам и в пределах производных одного галогена — с ростом состояния окисления металла. Так, гексафториды настолько энергично гидролизуются, что в присутствии даже следов влаги разъедают стекло и разлагаются сами в результате циклического процесса:



Здесь вода выступает в качестве своеобразного катализатора реакции обмена фтора на кислород между MF_6 и SiO_2 .

С жидкой водой высшие галогениды реагируют очень бурно. В частности, в случае PuF_6 при этом образуются PuO_2 , PuF_4 , O_2 , PuO_2F_2 и HF .

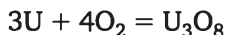
Химия водных растворов актиноидов особенно сложна и разнообразна. Не вдаваясь в подробности, отметим лишь самые общие ее черты. Состояния окисления +2, +3 и +4 в кислых растворах представлены аквакатионами M^{2+} (водн.), M^{3+} (водн) и M^{4+} (водн.), подвергающимися гидролизу в соответствии с зарядом и радиусом иона. В частности, константы равновесий



для металлов от нептуния до калифорния монотонно возрастают от $3,7 \cdot 10^{-8}$ до $2,4 \cdot 10^{-6}$. Состояния M(V) и M(VI) представлены в кислой среде «ильными» катионами MO_2 ($\text{M} = \text{Pa, U, Np, Pu, Am}$) и Mo_2^{2+} ($\text{M} = \text{U, Np, Pu, Am}$). В щелочной среде во всех случаях образуются соответствующие твердые гидроксиды или гидратированные оксиды.

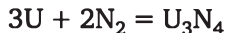
В качестве примера остановимся несколько более подробно на химии водных растворов и состояниях окисления урана, учитывая особую практическую важность этого элемента.

Мягкий, блестящий, серого цвета металлический уран, как упоминалось выше, химически весьма активен. При нагревании на воздухе он сгорает, образуя устойчивый смешанный оксид U(IV) и U(VI) черного-зеленого цвета:



Этот же оксид получается при нагревании на воздухе UO_2 , UO_3 или $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$.

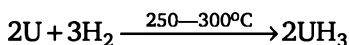
Уран непосредственно взаимодействует с азотом



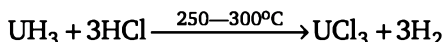
галогенами, например



водородом



и другими неметаллами. Гидрид урана является очень удобным реактивом для синтеза многих соединений урана, например,



Уран образует множество комплексов, в которых он находится в различных состояниях окисления, в основном в виде U(IV), например в K_2UCl_6 или $\text{K}_4[\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и U(VI), например в малорастворимом $\text{NaZn}[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, применяемом для аналитического определения натрия, и в других многочисленных солях уранила UO_2^{2+} , например в $(\text{UO}_2)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, служащем для качественного определения урана.

Химия водных растворов урана также достаточно богата. Как видно из схемы его потенциалов, в кислых растворах уран может находиться в катионных формах в четырех состояниях окисления, правда, ион U^{VO}_2 подвержен диспропорционированию (рис. 33.2).

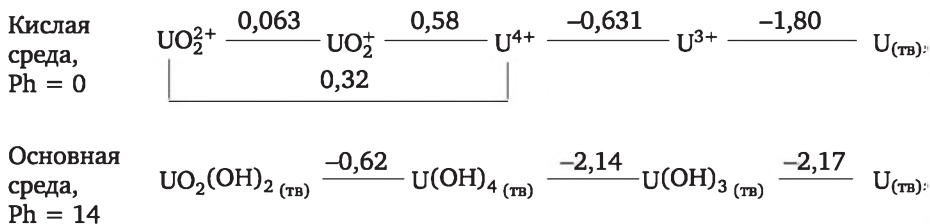


Рис. 33.2

При растворении металлического урана в кислотах, не обладающих окислительными свойствами, образуются ионы U^{4+} (водн) или соот-

ветствующие комплексы. Ионы U^{4+} (водн.) довольно легко окисляются до UO_2^{2+} (водн.). При подщелачивании кислых растворов, содержащих уран в любом состоянии окисления, идут сложные реакции гидролиза, сопровождаемые полимеризацией, и в конечном счете, как очевидно из схемы потенциалов, образуются соответствующие нерастворимые гидроксоформы.

В целом, анализируя сложную химию элементов семейства актиноидов, можно условно и довольно приближенно разделить их на четыре подсемейства, которые мы последовательно и очень кратко рассмотрим.

1. В первое подсемейство входит единственный элемент — актиний, представляющий по химическому поведению ближайший аналог лантана. Оба элемента проявляют в соединениях единственное состояние окисления +3; ион Ac^{3+} имеет несколько больший радиус (0,111 нм), чем Ln^{3+} (0,106 нм), что определяет некоторые количественные различия их характеристик. Например, стандартный потенциал $E_{M^{3+}/M}^\circ$ для актиния еще чуть более отрицателен (–2,6 В), чем для лантана (–2,52 В).

Качественное отличие от лантана актинию придает его высокая радиоактивность, период полураспада ^{221}Ac составляет 21,7 года. Металлический актиний светится в темноте, и его радиоактивность в целом повышает его реакционную способность за счет возможности генерации активных радикальных частиц при радиолизе окружающей его среды.

2. Второе подсемейство составляют торий, протактиний и уран. Эти элементы похожи на переходные металлы третьего ряда соответствующей группы — с четвертой по шестую, т. е. на гафний, тантал и вольфрам соответственно. Аналогия начинается с состояний окисления и включает химию некоторых бинарных соединений, поведение в водных растворах и образование комплексов. Однако по кристаллическим структурам ряда соединений эти элементы близки к лантаноидам, поэтому, скажем, торий в природе встречается в основном совместно с элементами группы лантаноидов.

3. В третье подсемейство мы снова включим уран (пусть Вас это не смущает, здесь он выступает как родоначальник маленького подсемейства, подобно тому как полноправный член III группы дополнительной подгруппы лантан одновременно является и первым лантаноидом), а также три элемента, подобных ему: ураноиды нептуний, плутоний и америций. Эти элементы во многом похожи на уран, но наиболее характерное состояние окисления во всем подсемействе неодинаково. Оно монотонно убывает от +6 для урана до +5 для нептуния, +4 для плутония и +3 для америция. Например, растворение в азотной кислоте всех оксидов урана — UO_2 , U_3O_8 ($UO_2 \cdot 2UO_3$) и UO_3 — дает ионы уранила(VI) UO_2^{2+} ; нептуния(V) NpO_2^+ получается в водном растворе при восстановлении соединений $Np(VI)$ в кислых растворах таким слабым восстановителем, как нитрит натрия; плутоний окисляется до Pu^{4+}

(водн.) крепкой азотной кислотой ($C_{\text{HNO}_3} \geq 2$ моль/л); растворение америция и его соединений, скажем оксида AmO_2 , в обычных минеральных кислотах приводит к образованию иона Am^{3+} (водн.).

4. Наконец, последнее, четвертое подсемейство начинается с америция и включает все трансамерициевые элементы. Здесь наблюдается аналогия с соответствующими лантаноидами. Основное состояние окисления всех этих элементов +3, а в дополнение к нему зачастую появляются состояния, стабилизированные полузаполненной f -оболочкой: Am(II) , аналогичный Eu(II) , и Bk(IV) , подобный Tb(IV) . Следует отметить, что трансамерициевые элементы в целом более склонны к образованию состояния окисления +2, чем соответствующие лантаноиды.

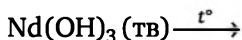
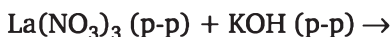
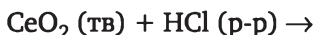
Контрольные вопросы

1. В отличие от рядов p - и d -элементов, увеличение числа электронов в атомах лантаноидов не приводит к увеличению степени окисления в ряду Ce—Lu . Объясните причину этого.

2. В параграфе 33.2 показан характер изменения значений электроотрицательности и в ряду лантаноидов. Сравнив эти величины с соответствующими характеристиками элементов главных подгрупп II и III групп (см. рис. 29.3), сделайте заключение о том, как будет меняться, разумеется при прочих равных условиях (каких?), степень гидролиза солей в ряду лантаноидов.

3. При образовании гидридов внедрение водорода в плотную упаковку металла приводит к увеличению межатомных расстояний и уменьшению плотности от 6,7 (Ce) до 5,5 г/см³ (CeH_3). Как металл, так и гидрид могут быть использованы для удаления следов воды из водорода. Как Вы считаете, какое вещество будет более эффективным осушителем? Напишите реакции их взаимодействия с водой.

4. Напишите уравнения следующих реакций:



5. В первоначальных вариантах периодической системы Менделеев помещал Ce и Th в IV группу вместе с Zr и Hf, а уран — в VI, вместе с Cr, Mo и W. Объясните, какие химические свойства позволяют рассматривать уран входящим в ряд Cr—Mo—W—U . Как Вы считаете, были бы основания для включения в VI группу неодима, если бы он был в это время известен?

6. Энтальпия гидролиза гексафторида урана (-200 кДж/моль) примерно в 10 раз менее экзотермична, чем гексафторида серы (см. параграф 22.8). тем не менее, в отличие от SF_6 , UF_6 гидролизуеться при обычных условиях практически мгновенно. Как можно объяснить различие в поведении этих гексафторидов?

7. В тексте указаны основные продукты, образующиеся при взаимодействии гексафторида плутония с водой. Полагая, что суммарный процесс гидролиза можно представить как совокупность параллельных реакций (Вы помните, что это такое? Если нет, посмотрите в параграфе 1.4), в каждой из которых образуется только одно вещество, содержащее плутоний, напишите уравнения этих реакций.

8. Используя восстановительные потенциалы соединений урана и азота (см. параграф 23.5), рассмотрите характер взаимодействия всех трех гидроксопроизводных урана с концентрированной азотной кислотой и напишите уравнения соответствующих реакций.

9. Подобно *d*-элементам VI группы уран образует диуранат аммония. Напишите реакцию его термического разложения и сравните ее с соответствующими реакциями дихромата и дивольфрамата аммония.

10. Напишите уравнения реакций взаимодействия AmO_3 с соляной и серной кислотами.

Заключение

Ну что же, давайте подводить итоги.

Вы проштудировали этот учебник, научились химическому языку, познакомились с основными разделами химической науки и должны двигаться дальше в своем образовании. Теперь перед Вами стоят вполне конкретные профессиональные задачи. Мы, авторы этого учебника, конечно, не знаем, каковы эти задачи, но исходим из того, что, раз уж Вы занялись химией, Вам предстоит профессионально заниматься веществом.

Вы, несомненно, поняли, что монотонное увеличение заряда ядра атомов и соответствующее ему монотонное увеличение числа электронов, окружающих ядро, приводит, в соответствии с периодическим законом, к великому многообразию свойств как простых, так и сложных веществ. В реальных условиях все эти вещества образуют более или менее сложные, чаще всего многофазные гетерогенные системы. Законы химической термодинамики и кинетики определяют, какие превращения должны происходить в этих системах при изменении условий. Целенаправленный выбор систем и условий, в которых совершаются химические превращения, позволяет нам (человечеству) синтезировать новые необходимые материалы, такие, из которых можно сделать затем пищу, одежду, жилище, транспорт и т. д.

Теперь Вы можете представить себе основные процессы, которые должны протекать в той или иной заданной системе, и что должно произойти в ней при тех или иных изменениях условий, но этого, конечно, недостаточно для организации производства нужного вещества.

Как реально получить необходимое вещество с максимальным выходом — задача химической технологии. Мы сознательно не касались проблем химических технологий, полагая, что это — предмет специального рассмотрения и Вашего дальнейшего профессионального роста.

Однако с такими технологиями, в процессе которых так или иначе происходят химические превращения, связана чрезвычайно важная экологическая проблема. Существует афоризм: «Чтобы что-то почистить, надо что-то испачкать». Никакая технология не может приводить к получению только и исключительно нужных веществ. Всегда будут появляться промежуточные, ненужные продукты. Задача «безотходной» технологии — найти большинству этих веществ применение, а количество совсем ненужных свести к минимуму.

Создание в широком смысле безотходных технологий — одна из важнейших задач современной науки и промышленности.

В нашей книге показаны истоки некоторых из основных экологических проблем — причины образования смога, «озоновой дыры» и т. д. В настоящее время начинает активно формироваться новое направление в химии — экологическая химия.

Существует расхожее мнение, что во всех экологических бедах виноваты химия и химики. Это глупость. Это абсолютно неправильно! Химики — это как раз те, кто вынужден решать экологические проблемы, а создают их прежде всего некомпетентные, безнравственные люди.

Задача науки — получение и систематизация объективных знаний. Критерии нравственности неприменимы к науке. Но зато нравственные устои тех, кто использует достижения науки, оказывают решающее влияние на будущее. Так, например, исходя из «азотистого иприта» $N(CH_2-CH_2Cl)_3$, синтезируют как противоопухолевые препараты, так и боевые отравляющие вещества.

Еще один афоризм говорит: «Нет ничего более постоянного, чем временные сооружения». Посмотрите по сторонам, и Вы увидите массу таких сооружений! Построенные абы как на хилом фундаменте они развращают наш вкус, калечат наши души.

Нет ничего хуже дилетанта-полузнайки! Отсутствие прочного фундамента знаний приводит к отсутствию профессионализма в его деятельности. Борьба этих людей за постоянство своего временно сооруженного «Я» приносит неисчислимые беды человечеству.

Закладывайте прочный фундамент своего профессионализма!

Рекомендуемая литература

Рэмсен, Э. Н. Начала современной химии / Э. Н. Рэмсен. — Л. : Химия, 1989.

Зайцев, О. С. Общая химия. Направление и скорость химических процессов. Строение вещества / О. С. Зайцев. — М. : Высшая школа, 1983.

Зайцев, О. С. Общая химия. Состояние веществ и химические реакции / О. С. Зайцев. — М. : Химия, 1990.

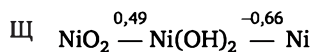
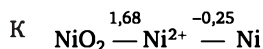
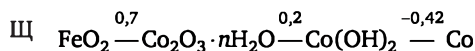
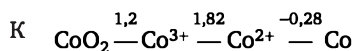
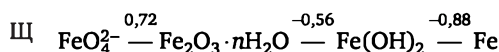
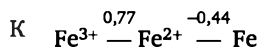
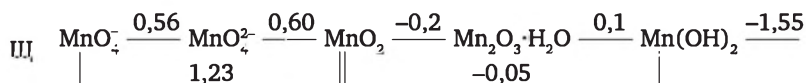
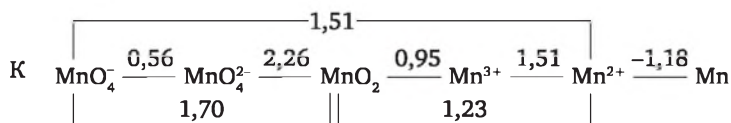
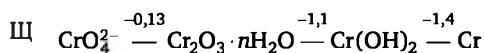
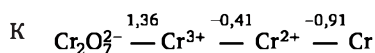
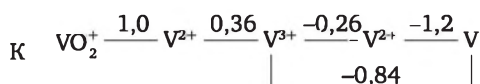
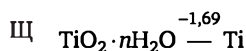
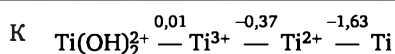
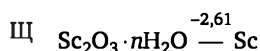
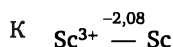
Хьюи, Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность / Дж. Хьюи. — М. : Химия, 1987.

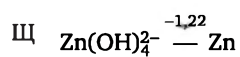
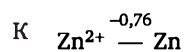
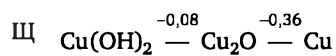
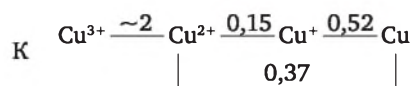
Костромина, Н. А. Химия координационных соединений / Н. А. Костромина, В. Н. Кумок, Н. А. Скорик. — М. : Высшая школа, 1990.

Приложение I

Схемы стандартных восстановительных потенциалов переходных элементов первого ряда в водных растворах

(К — кислая среда, рН = 0; Щ — щелочная среда, рН = 14)

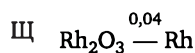
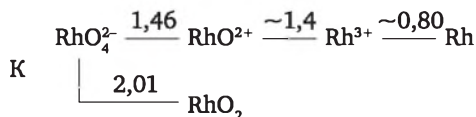
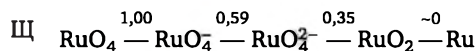
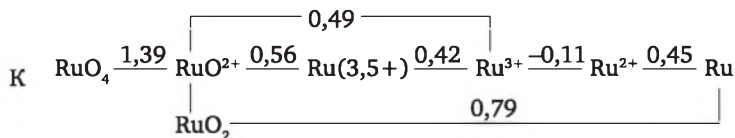
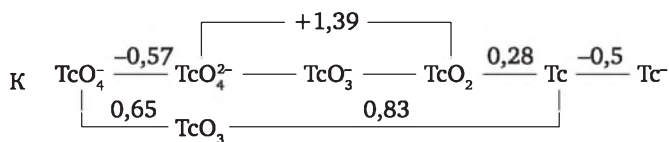
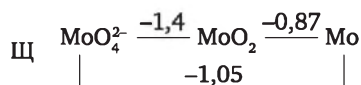
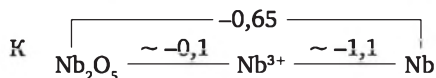
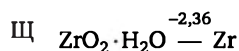
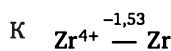
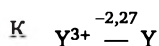


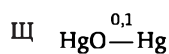
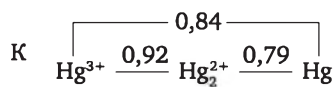
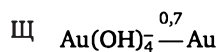
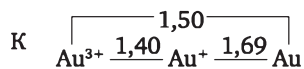
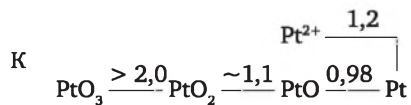
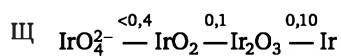
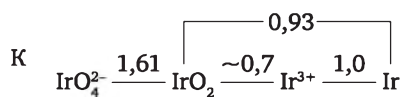


Приложение II

Схемы стандартных восстановительных потенциалов переходных элементов второго и третьего рядов

(К — кислая среда, pH = 0; Щ — щелочная среда, pH = 14)





Новые издания по дисциплине «Химия» и смежным дисциплинам

1. *Александрова, Э. А.* Химия неметаллов : учебник и практикум для прикладного бакалавриата / Э. А. Александрова, И. И. Сидорова. — 3-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

2. *Аналитическая химия : учеб. пособие для вузов / А. И. Апарнев, Г. К. Лупенко, Т. П. Александрова, А. А. Казакова.* — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

3. *Англо-русский словарь химико-технологических терминов / Е. С. Бушмелева, Л. К. Генг, А. А. Карпова, Т. П. Рассказова.* — М. : Издательство Юрайт, 2018.

4. *Анимица, И. Е.* Неорганическая химия: протонный транспорт в сложных оксидах : учеб. пособие для вузов / И. Е. Анимица. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

5. *Анфиногенова, И. В.* Химия для непрофильных направлений : учебник и практикум для академического бакалавриата / И. В. Анфиногенова, А. В. Бабков, В. А. Попков. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

6. *Апарнев, А. И.* Общая и неорганическая химия. Лабораторный практикум : учеб. пособие для вузов / А. И. Апарнев, А. А. Казакова, Л. В. Шевницына. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

7. *Апарнев, А. И.* Общая химия. Сборник заданий с примерами решений : учеб. пособие для вузов / А. И. Апарнев, Л. И. Афонина. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

8. *Бабков, А. В.* Химия в медицине : учебник для вузов / А. В. Бабков, О. В. Нестерова ; под ред. В. А. Попкова. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

9. *Бекман, И. Н.* Неорганическая химия. Радиоактивные элементы : учебник для бакалавриата и магистратуры / И. Н. Бекман. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

10. *Борисов, А. Н.* Аналитическая химия. Расчеты в количественном анализе : учебник и практикум для прикладного бакалавриата / А. Н. Борисов, И. Ю. Тихомирова. — 3-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

11. *Гаршин, А. П.* Химические термины. Словарь : учеб. пособие для вузов / А. П. Гаршин, В. В. Морковкин. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

12. Глинка, Н. Л. Задачи и упражнения по общей химии : учеб.-практ. пособие / Н. Л. Глинка ; под ред. В. А. Попкова, А. В. Бабкова. — 14-е изд. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

13. Глинка, Н. Л. Общая химия. В 2 т. Том 1 : учебник для академического бакалавриата / Н. Л. Глинка ; под ред. В. А. Попкова, А. В. Бабкова. — 20-е изд., пер. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

14. Глинка, Н. Л. Общая химия. В 2 т. Том 2 : учебник для академического бакалавриата / Н. Л. Глинка ; под ред. В. А. Попкова, А. В. Бабкова. — 20-е изд., пер. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

15. Дрюк, В. Г. Общая, неорганическая и бионеорганическая химия : учеб. пособие для академического бакалавриата / В. Г. Дрюк, С. И. Скляр, В. Ф. Шульгин. — 3-е изд., пер. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

16. Ершов, Ю. А. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов. В 2 кн. Книга 1 : учебник для вузов / Ю. А. Ершов, В. А. Попков, А. С. Берлянд. — 10-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

17. Ершов, Ю. А. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов. В 2 кн. Книга 2 : учебник для вузов / Ю. А. Ершов, В. А. Попков, А. С. Берлянд. — 10-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

18. Ершов, Ю. А. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов : учебник для вузов / Ю. А. Ершов, В. А. Попков, А. С. Берлянд ; под ред. Ю. А. Ершова. — 10-е изд., пер. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2016.

19. Зайцев, О. С. Химия : учебник для академического бакалавриата / О. С. Зайцев. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

20. Зайцев, О. С. Химия. Лабораторный практикум и сборник задач : учеб. пособие для академического бакалавриата / О. С. Зайцев. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

21. Каминский, В. А. Органическая химия. В 2 ч. Часть 1 : учебник для академического бакалавриата / В. А. Каминский. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

22. Каминский, В. А. Органическая химия. В 2 ч. Часть 2 : учебник для академического бакалавриата / В. А. Каминский. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

23. Князев, Д. А. Неорганическая химия. В 2 ч. Часть 1. Теоретические основы : учебник для академического бакалавриата / Д. А. Князев, С. Н. Смарыгин. — 5-е изд., пер. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

24. Князев, Д. А. Неорганическая химия. В 2 ч. Часть 2. Химия элементов : учебник для академического бакалавриата / Д. А. Князев, С. Н. Смарыгин. — 5-е изд., пер. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

25. Ломоносов, М. В. Избранные произведения. Естественные науки и философия / М. В. Ломоносов. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

26. Ломоносов, М. В. Об истории и литературе. Избранное / М. В. Ломоносов. — М. : Издательство Юрайт, 2017.
27. Мартынова, Т. В. Химия : учебник и практикум для прикладного бакалавриата / Т. В. Мартынова, И. В. Артамонова, Е. Б. Годунов ; под общ. ред. Т. В. Мартыновой. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.
28. Менделеев, Д. И. Основы химии. В 4 т. Том 1 / Д. И. Менделеев. — М. : Издательство Юрайт, 2018.
29. Менделеев, Д. И. Основы химии. В 4 т. Том 2 / Д. И. Менделеев. — М. : Издательство Юрайт, 2018.
30. Менделеев, Д. И. Основы химии. В 4 т. Том 3 / Д. И. Менделеев. — М. : Издательство Юрайт, 2018.
31. Менделеев, Д. И. Основы химии. В 4 т. Том 4 / Д. И. Менделеев. — М. : Издательство Юрайт, 2018.
32. Москва, В. В. Органическая химия: базовые принципы : учеб. пособие для прикладного бакалавриата / В. В. Москва. — 2-е изд. — М. : Издательство Юрайт, 2018.
33. Никитина, Н. Г. Общая и неорганическая химия. В 2 ч. Часть 1. Теоретические основы : учебник и практикум для прикладного бакалавриата / Н. Г. Никитина, В. И. Гребенькова. — 2-е изд., пер. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.
34. Никитина, Н. Г. Общая и неорганическая химия. В 2 ч. Часть 2. Химия элементов : учебник и практикум для прикладного бакалавриата / Н. Г. Никитина, В. И. Гребенькова. — 2-е изд., пер. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.
35. Никольский, А. Б. Химия : учебник и практикум для академического бакалавриата / А. Б. Никольский, А. В. Суворов. — 2-е изд., пер. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.
36. Общая и неорганическая химия : учебник для вузов / Э. Т. Оганесян, В. А. Попков, Л. И. Щербакова, А. К. Брель ; под ред. Э. Т. Оганесяна. — М. : Издательство Юрайт, 2018.
37. Общая и неорганическая химия для медиков и фармацевтов : учебник и практикум для вузов / В. В. Негребецкий [и др.] ; под общ. ред. В. В. Негребецкого, И. Ю. Белавина, В. П. Сергеевой. — М. : Издательство Юрайт, 2018.
38. Общая и неорганическая химия. Задачник : учеб. пособие для академического бакалавриата / С. С. Бабкина [и др.] ; под ред. С. С. Бабкиной, Л. Д. Томиной. — М. : Издательство Юрайт, 2018.
39. Общая и неорганическая химия. Лабораторный практикум : учеб. пособие для вузов / И. Б. Аликина [и др.]. — М. : Издательство Юрайт, 2019.
40. Олейников, Н. Н. Химия. Алгоритмы решения задач и тесты : учеб. пособие для прикладного бакалавриата / Н. Н. Олейников, Г. П. Муравьева. — 3-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.
41. Петровская, Т. С. Английский язык для инженеров-химиков : учеб. пособие для академического бакалавриата / Т. С. Петровская,

- И. Е. Рыманова, А. В. Макаровских. — 2-е изд. — М. : Издательство Юрайт, 2018.
42. Практикум по общей химии : учеб. пособие для академического бакалавриата / В. А. Попков, А. В. Бабков, С. А. Пузаков, Л. И. Трофимова ; под ред. В. А. Попкова, А. В. Бабкова. — 4-е изд. — М. : Издательство Юрайт, 2018.
43. Практикум по общей химии : учеб. пособие для академического бакалавриата / Н. Л. Глинка ; под ред. В. А. Попкова, А. В. Бабкова, О. В. Нестеровой. — М. : Издательство Юрайт, 2019.
44. Пузаков, С. А. Сборник задач и упражнений по общей химии : учеб. пособие для академического бакалавриата / С. А. Пузаков, В. А. Попков, А. А. Филиппова. — 5-е изд., пер. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.
45. Росин, И. В. Общая и неорганическая химия. В 3 т. Том 1. Общая химия : учебник для академического бакалавриата / И. В. Росин, Л. Д. Томина. — М. : Издательство Юрайт, 2018.
46. Росин, И. В. Общая и неорганическая химия. В 3 т. Том 2. Химия s-, d- и f- элементов : учебник для академического бакалавриата / И. В. Росин, Л. Д. Томина. — М. : Издательство Юрайт, 2018.
47. Росин, И. В. Общая и неорганическая химия. В 3 т. Том 3. Химия р-элементов : учебник для академического бакалавриата / И. В. Росин, Л. Д. Томина. — М. : Издательство Юрайт, 2018.
48. Росин, И. В. Общая и неорганическая химия. Современный курс : учеб. пособие для бакалавров / И. В. Росин, Л. Д. Томина. — М. : Издательство Юрайт, 2016.
49. Росин, И. В. Химия. Учебник и задачник : для прикладного бакалавриата / И. В. Росин, Л. Д. Томина, С. Н. Соловьев. — М. : Издательство Юрайт, 2018.
50. Смарыгин, С. Н. Неорганическая химия. Практикум : учеб.-практ. пособие / С. Н. Смарыгин. — М. : Издательство Юрайт, 2019.
51. Стась, Н. Ф. Справочник по общей и неорганической химии : учеб. пособие для прикладного бакалавриата / Н. Ф. Стась. — 4-е изд. — М. : Издательство Юрайт, 2018.
52. Суворов, А. В. Общая и неорганическая химия. В 2 т. Том 1 : учебник для академического бакалавриата / А. В. Суворов, А. Б. Никольский. — 6-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.
53. Суворов, А. В. Общая и неорганическая химия. Вопросы и задачи : учеб. пособие для академического бакалавриата / А. В. Суворов, А. Б. Никольский. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.
54. Тупикин, Е. И. Химия в сельском хозяйстве : учеб. пособие для вузов / Е. И. Тупикин. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.
55. Тупикин, Е. И. Химия в строительстве : учеб. пособие для вузов / Е. И. Тупикин. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

56. Тупикин, Е. И. Химия. В 2 ч. Часть 1. Общая и неорганическая химия : учебник для прикладного бакалавриата / Е. И. Тупикин. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

57. Тупикин, Е. И. Химия. В 2 ч. Часть 2. Органическая химия : учебник для прикладного бакалавриата / Е. И. Тупикин. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

58. Химия : учебник для академического бакалавриата / Ю. А. Лебедев, Г. Н. Фадеев, А. М. Голубев, В. Н. Шаповал. — 2-е изд., пер. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

59. Химия элементов : учебник для вузов / Э. Т. Оганесян, В. А. Попков, Л. И. Щербакова, А. К. Брель. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

60. Химия. Задачник : учеб. пособие для академического бакалавриата / Ю. А. Лебедев [и др.]. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

61. Щербаков, В. В. Неорганическая химия. Вопросы и задачи : учеб. пособие для прикладного бакалавриата / В. В. Щербаков, А. А. Фирер, Н. Н. Барботина. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

62. Щербаков, В. В. Общая химия. Сборник задач : учеб. пособие для прикладного бакалавриата / В. В. Щербаков, Н. Н. Барботина, К. К. Влащенко. — 2-е изд., пер. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

Наши книги можно приобрести:

Учебным заведениям и библиотекам:
в отделе по работе с вузами
тел.: (495) 744-00-12, e-mail: vuz@urait.ru

Частным лицам:
список магазинов смотрите на сайте urait.ru
в разделе «Частным лицам»

Магазинам и корпоративным клиентам:
в отделе продаж
тел.: (495) 744-00-12, e-mail: sales@urait.ru

Отзывы об издании присылайте в редакцию
e-mail: gred@urait.ru

Новые издания и дополнительные материалы доступны
на образовательной платформе «Юрайт» urait.ru,
а также в мобильном приложении «Юрайт.Библиотека»

Учебное издание

**Суворов Андрей Владимирович,
Никольский Алексей Борисович**

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Том 2

Формат 70×100¹/₁₆.
Гарнитура «Charter». Печать цифровая.
Усл. печ. л. 29,41.

ООО «Издательство Юрайт»
111123, г. Москва, ул. Плеханова, д. 4а.
Тел.: (495) 744-00-12. E-mail: izdat@urait.ru, www.urait.ru